

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

REACTIONS D'ELIMINATION A PARTIR D'INDANOL-1,
D'INDANYL-1 CARBINOLS ET DE LEURS CHLORURES

par

Jean-Louis CHALLIER

Licencié és-Sciences,

Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenu le

1968

devant la Commission d'Examen.

Jury : Melle G. CAUQUIL
M. J. ROUZAUD
M. J. CHRISTOL

Président

Assesseurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555618_0005

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

REACTIONS D'ELIMINATION A PARTIR D'INDANOL-1,
D'INDANYL-1 CARBINOLS ET DE LEURS CHLORURES

par

Jean-Louis CHALLIER

Licencié és-Sciences,
Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenu le

devant la Commission d'Examen.

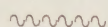
Jury : Melle G. CAUQUIL
M. J. ROUZAUD
M. J. CHRISTOL

Président

Assesseurs

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

Faculté des Sciences



Doyen : A. CASADEVALL

Assesseurs : Ch. SAUVAGE - P. DUMONTET

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	L. EMBERGER	Botanique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mle	O. TUZET	Zoologie
Mle	G. CAUQUIL	Chimie Organique
M.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie - Physique
Mle	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M.	E. KAHANE	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B. CHARLES	Mathématiques pures
M.	J. MOTTE	Biologie Végétale

M.	R. JOUTY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A. CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse supérieure
M.	J. ROBIN	Physique
M	A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique

Professeurs sans chaire :

Mme	M.L. de POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie

M.	A. BONNET	Botanique
Mme	S. ROZIS	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-PAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M.	E. GONBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
M.	C. LAMATY	Chimie
M.	P. PROLET	Géologie
Mle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	A. BASSOMPIERRE	Physique
M.	R. MARTY	Psychophysiologie
M.	M. MAURIN	Chimie
M.	M. ROY	Mathématiques
Mme	N. PARIS	Physiologie Végétale

Professeurs Associés :

M.	E. AKSTONICZ	Mathématiques
M.	A. MICALI	Mathématiques
M.	C. VAGO	Biologie Animale
M.	Z. KÖRNER	Biologie

Maitres de Conférences :

M.	R. GANFRES	Chimie
M.	J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	G. BONGNOT	Physique
M.	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M.	P. BOMERE	Physique (C.S.U. P.)
M.	C. PUISSEGER	Biologie animale (C.S.U. P.)
M.	P. VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M.	L. TRALEZ	Géologie
M.	J. LEGRAND	Physiologie animale
M.	M. BOUZEYRE	Physique

M. P. SABATIER Mathématiques
M. Ch. CASTAING Mathématiques (C.S.U. P.)

Chargés d'Enseignement :

M. M. LEFRANC Mathématiques
M. A. STURER Mathématiques
M. C. BENZAKEN Mathématiques
M^{le} Ch. BARBANCE Mathématiques (C.S.U. P.)

Chef des Services Administratifs :

M. E. SIAU

A mes Parents,

A mon Maître,

*Mademoiselle le Professeur CAUQUIL,
Professeur à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER*

A Monsieur le Professeur ROUZAUD,

Professeur à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER

A Monsieur le Professeur CHRISTOL,

Professeur à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER

Ce travail a été effectué dans le laboratoire et sous la direction de Mademoiselle le Professeur CAUQUIL.

Je suis profondément heureux de pouvoir lui exprimer ici ma respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'elle m'a fait de bien vouloir me compter au nombre de ses élèves et d'avoir accepté aujourd'hui la présidence du jury de cette thèse.

Je ne saurais jamais assez lui témoigner ma gratitude pour l'intérêt constant et la bienveillance qu'elle m'a toujours manifestés. Encore une fois, qu'elle veuille bien trouver ici, le témoignage de mes sentiments dévoués.

Monsieur le Professeur ROUZAUD a bien voulu examiner ce travail ; ses critiques et ses conseils judicieux m'ont grandement aidé dans ma rédaction, qu'il en soit remercié.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur CHRISTOL, qui m'a fait l'honneur de siéger à ce jury, et d'accepter de juger mon second sujet.

Je tiens tout particulièrement à remercier M. GIRAL, Maître-Assistant qui m'a proposé ce sujet et en a suivi pas à pas la réalisation. C'est lui qui m'a initié à la recherche, et ses conseils, l'aide, les encouragements qu'il m'a prodigués, joints aux qualités personnelles qu'il m'a données en exemple, sont autant de raisons pour lui témoigner ici ma plus vive gratitude.

Je remercie Monsieur PAUL, Directeur des Usines Rhône-Poulenc, pour l'aide matérielle qu'il a bien voulu m'accorder, rendant ainsi possible la réalisation de cette thèse.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire qui m'ont souvent apporté une aide amicale et efficace, et dont la sympathie a rendu agréable ce travail.

Je remercie les techniciens et les secrétaires pour leur collaboration et l'aide apportée dans la réalisation et l'impression de cette thèse.

Mes remerciements vont enfin au personnel des Services de R.M.N. et de Microanalyse.

J-L CHALLIER. -

INTRODUCTION

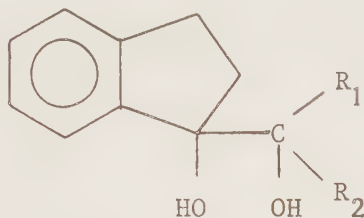
Si l'influence de la configuration sur le cours des transpositions 1-2 a été étudiée exhaustivement par D.Y. CURTIN ⁽¹⁾ dans la désamination de l'érythro amino-2 p-méthoxy phényl-1 diphényl-1,2 éthanol et de son isomère thréo, par D.J. CRAM ⁽²⁾ dans l'acétolyse des tosylates stéréoisomères du phényl-2 pentanol-3 et du phényl-3 pentanol-2, peu de progrès ont été faits en ce qui concerne l'influence de la configuration des α -glycols sur leur transposition.

Quelques études ^(3, 4) ont été effectuées avec des diols cycliques rigides. On observe dans ce cas des différences importantes dans le comportement des deux diastéréoisomères. Par contre, les différences sont moins sensibles avec les éthane diols substitués ⁽⁵⁾. C'est ainsi que la proportion de diméthyl-4,4' benzhydrylphényl cétone obtenue lors de la transposition du diparatolyl-1,2 phényl-1 éthylène glycol thréo est de 48,4 % et de 54,6 % à partir de son isomère érythro. Cette légère différence est interprétée comme due à une variation dans l'arrachement de l'hydroxyle secondaire, causée par l'assistance anchimérique plus importante du groupement tolyle par rapport au groupement phényle.

Notons également que, G. GROS ⁽⁶⁾ n'a constaté aucune influence de la configuration sur la transposition de butanediols-2,3 disubstitués en 2 et 3 par les groupements R et R' lorsque $R' = H$, $R = C_6H_5$, C_6H_{11} ou encore $R = R' = C_6H_5$, C_6H_{11} . Par contre des résultats différents sont observés pour les isomères érythro ou thréo lorsque $R = C_6H_5$ et $R' = C_6H_{11}$. Ces modifications sont attribuées, d'une part à la libre rotation autour de la liaison entre les carbones hydroxylés et d'autre part à une participation différente des groupements R et R'.

Bien qu'il ait été précisé par ailleurs que la transposition pinacolique est stéréosélective, il semble d'après les résultats précédents que, tout au moins dans le cas des éthane diols substitués, la stéréosélectivité soit très faible.

Par contre, la transposition des isomères de configuration d'un diol présentant un enchainement rigide au niveau d'un des carbones hydroxylés, pouvait faire apparaître une stéréospécificité plus grande. La série des indanyl carbinols, déjà étudiée dans le laboratoire en position 2 (⁷), répondait au critère désiré à condition de travailler sur la position 1. En effet, les composés I présentant deux carbones

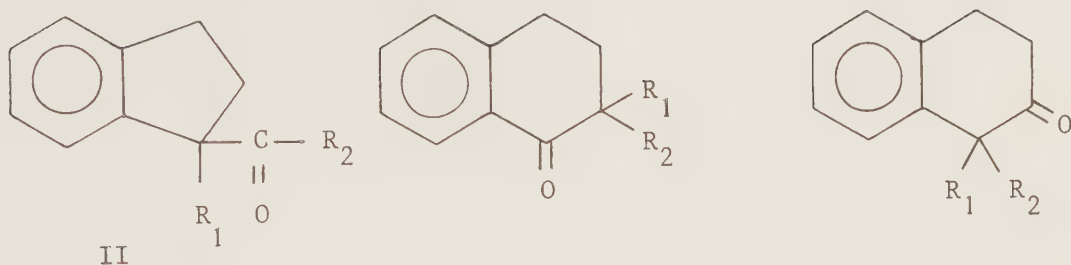


asymétriques existent sous les formes érythro et thréo, à partir desquels il était possible d'examiner la stéréosélectivité de leur transposition pinacolique.

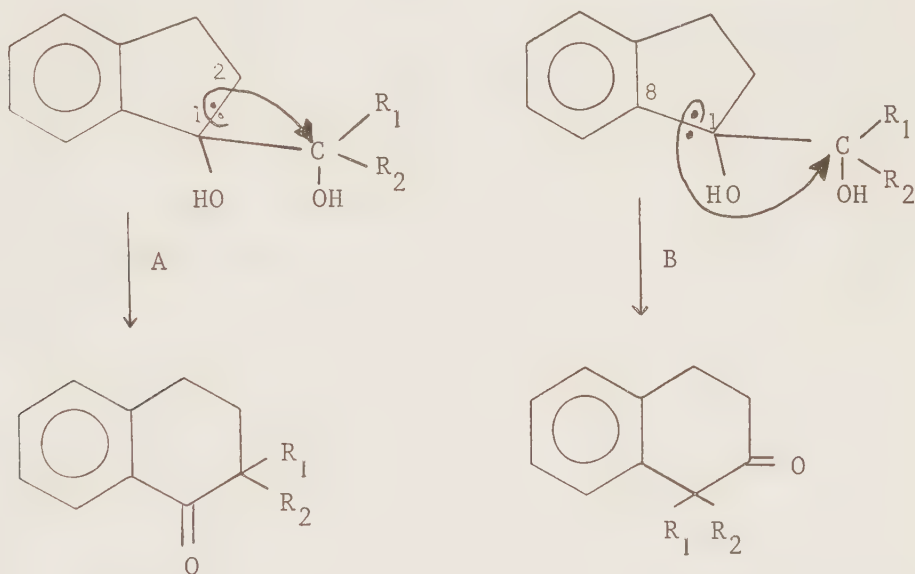
Indépendamment de l'étude du problème précédent, l'obtention de tels diols présentent de l'intérêt dans d'autres directions de recherche.

D'une part, leur transposition pinacolique fournit un mode de synthèse de cétones indaniques extranucléaires II, ainsi que d' α -tétralones substituées en 2 ou de β -tétralones substituées en 1.

C'est donc une étape pour aborder la transposition des cétones indaniques II, qui doivent aussi conduire aux tétralones précédentes.



D'autre part, le type de tétralones formées en plus grande quantité au cours de la transposition pinacolique des diols I doit mettre en évidence le mode préférentiel d'ouverture du cycle pentagonal de l'indane, soit entre les atomes de carbones 1 et 2 (voie A), soit entre les carbones 1 et 8 (voie B).



L'ouverture de l'enchaînement cyclopentanique suivant la voie B paraît la plus probable par suite de la participation du groupe-ment **phényle**. Effectivement, ce mode d'ouverture a été trouvé prépon-

dérant au cours de l'hydrolyse basique du tosylate d'hydroxy méthyl-1 indane (8) et au cours de l'isomérisation acido-catalysée des méthyl-1 (hydroxy-1' indanyl)-1 oxiranne érythro et thréo (9). Toutefois, dans le cas des hydroxy-1 indanyl-1 carbinols I, la voie suivie lors de l'ouverture du cycle pentagonal restait à prouver.

C'est donc pour l'ensemble de ces raisons qu'une orientation de recherche du laboratoire s'est infléchie vers l'étude de la transposition des diols I, ce qui a posé le problème de leur synthèse.

Les méthodes classiques de synthèse d' α -glycols, utilisées au laboratoire (7), ou par D.G. BOTTERON (10, 11), ne pouvait convenir par suite de leur caractère non stéréosélectif. La réduction par l'hydru d'aluminium lithium du méthyl-1 (hydroxy-1' indanyl)-1 oxyranne (9) ne permettait d'atteindre qu'un des diols du type I et la méthode n'était pas d'une généralisation commode.

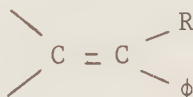
Par contre, en réalisant une dihydroxylation stéréosélective d'un carbure méthylène indane, on pouvait espérer selon l'isomère cis ou trans de départ, obtenir en définitive les diastéréoisomères désirés.

Avant de pouvoir préparer les diols I et leurs diastéréoisomères, il fallait donc disposer des méthylène indanes convenablement substitués sur le groupement méthylène. Le problème de leur synthèse fait l'objet de cette thèse.

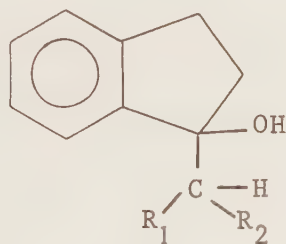
On sait que la réaction de WITTIG est une excellente méthode d'obtention des doubles liaisons exocycliques. Elle permet de plus d'obtenir selon les conditions expérimentales des proportions variables en oléfines cis ou trans. Certains auteurs, comme F. SONDHEIMER (12), BOHLMAN (13) et KRUBINER (14), ont utilisé cette réaction pour des composés dont la structure rappelle celle de l' α -indane.

Toutefois, cette voie de synthèse a été rejetée car elle ne permet d'obtenir que des quantités de carbure trop faibles pour entreprendre les recherches que nous avons indiquées plus haut.

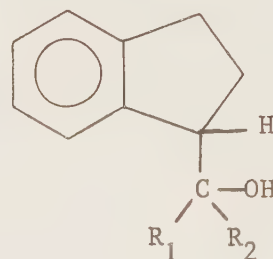
Nous avons également envisagé une synthèse à partir des oxydes d'amines, préconisée par S.H. GRAHAM (¹⁵) à propos des alcoyl-idènecyclobutanes. Mais, outre que cette méthode peut être longue et qu'elle conduit en général à un mélange d'oléfines, cet auteur laisse entendre qu'elle ne lui permet d'obtenir que des carbures du type :



Enfin, et c'est la méthode que nous avons retenue parce qu'elle nous a semblé la plus simple, la plus rapide et la plus générale, on pouvait accéder aux éthyléniques précités par déshydratation des alcools du type III et IV :



III



IV

De plus, on pouvait s'attendre à des résultats différents selon l'alcool utilisé. Non seulement cette méthode devait conduire au composé éthylénique le plus ramifié, qui est bien celui que l'on désire, mais encore elle pouvait fournir des renseignements utilisables à postériori dans la déshydratation des glycols I. Il était donc indispensable de commencer par préparer ces alcools nucléaires et juxtanucléaires et de préciser leur structure.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons étudié la préparation et la déshydratation des hydroxy-1 indanes substitués en 1.

Le deuxième chapitre est consacré à l'obtention des indanyl carbinols.

La déshydratation de ces derniers alcools fait l'objet du troisième chapitre.

Dans chaque cas, nous avons étudié la structure des composés éthyléniques formés, et plus particulièrement la stabilité de la double liaison exocyclique en relation avec la mobilité de l'hydrogène du système indénique.

Nous avons consacré le quatrième et dernier chapitre de ce travail à la description des méthodes expérimentales utilisées.

C H A P I T R E I

- - - - -

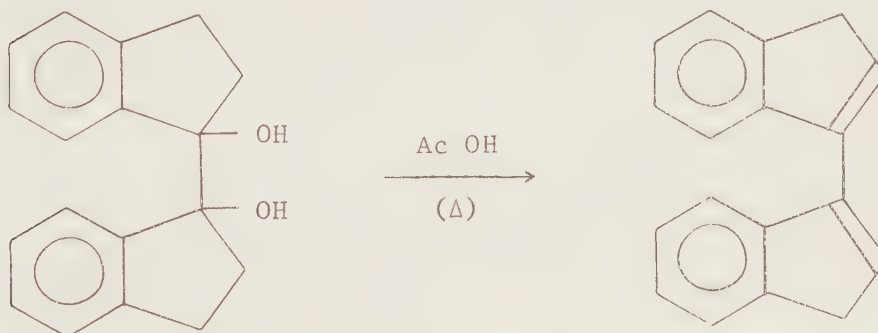
SYNTHESE ET DESHYDRATATION D'INDANOLS-1 SUBSTITUES EN 1

- - -

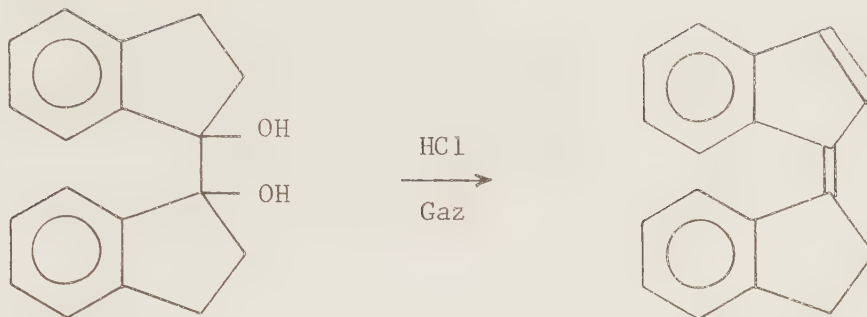
SYNTHÈSE ET DESHYDRATATION D'INDANOLS-1 SUBSTITUÉS EN 1

L'obtention des dérivés éthyléniques à double liaison exocyclique à partir des hydroxy-1 indanes substitués en 1 faisait l'objet d'une controverse qu'il était nécessaire d'éclaircir.

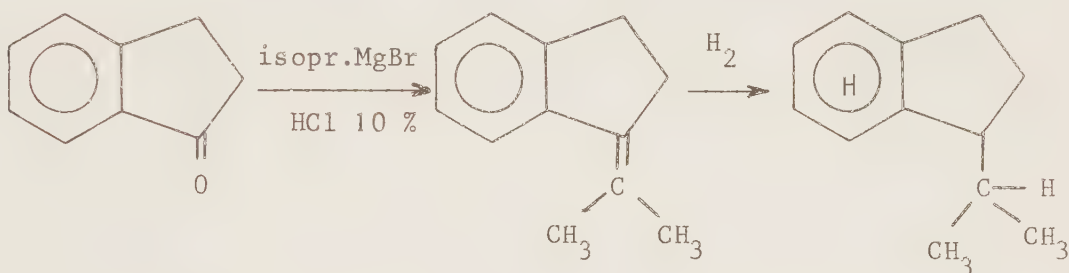
En effet, Y. ALTMAN et D. GINSBURG (¹⁶) n'avait obtenu par chauffage du bi-indanyl-1,1' diol-1,1' dans l'acide acétique que le bi-indényl-3,3' résultant d'une déshydratation :



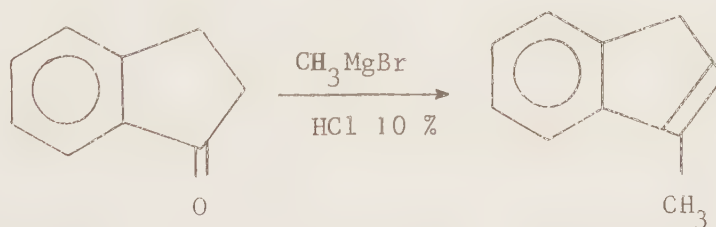
Plus récemment, G. OURISSON (¹⁷) choisissant des conditions de déshydratation plus brutales, parvenait à partir du même produit à un indanylidène-indène.



Dans une série moins substituée, D. PHILLIPS ⁽¹⁸⁾ considérait avoir obtenu l'isopropylidène-1 indane par action du bromure d'isopropyl magnésium sur l' α -indanone. Cet auteur recherchait d'ailleurs essentiellement à synthétiser l'isopropyl-1 hydrindane et aucune technique R.M.N. ou I.R. n'avait été utilisée pour identifier les produits intermédiaires.



Par contre, H. CHRISTOL et F. PLENAT ⁽¹⁹⁾ ainsi que A.M. WEIDLER ⁽²⁰⁾ notaient que dans la réaction du bromure de méthyl magnésium sur l' α -indanone, après décomposition, on n'obtenait uniquement que le méthyl-3 indène.



Il était donc difficile à priori de prévoir le résultat de la déshydratation des indanols 1 substitués en 1 par divers groupements ; aussi pouvions-nous espérer parvenir par cette voie aux méthylène indanes recherchés.

Néanmoins, avant d'entreprendre la synthèse et la déshydratation d'indanols substitués, il était nécessaire de posséder certains renseignements afin d'identifier les protons indaniques α et β et éventuellement repérer avec certitude la position de la double liaison dans les dérivés indaniques.

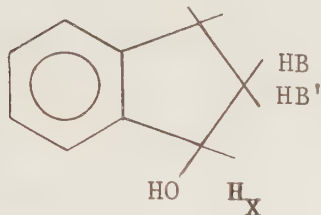
Pour cette raison, nous avons étudié tout d'abord le spectre R.M.N. de l' α -indanol obtenu par hydrogénation au moyen d'hydrure d'aluminium lithium de l' α -indanone.

La non coplanéité du cycle en C_5 entraîne la non équivalence des protons situés en α et en β et il en résulte dans la région des signaux des protons indaniques, un système AA' BB'*** correspondant à 4 protons et difficile à interpréter par suite du couplage avec le proton H_X en 1.

Nous avons noté dans le tableau 1 les différentes positions des protons sans toutefois déterminer les constantes de couplage JAA', JAB et JA'B de ce spectre qui n'est pas du premier ordre.

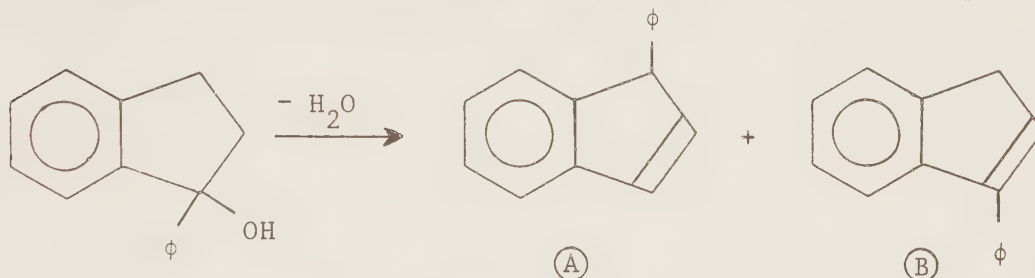
*** De tels systèmes ont été étudiés de façon théorique par divers auteurs. En particulier, E. LUSTIG (²¹) et S. FORSEN (²²).

TABLEAU 1. -

	Protoms	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C_6H_4	Massif	7,20	4
	H_X	Triplet	5,15	1
	$H_A-H_{A'}$	Multiplet	2,85	2
	$H_B-H_{B'}$	Multiplet	1,6 à 2,6	2
$JH_X - H_B = 6,5 \text{ cps}$				

Nous avons ensuite cherché à obtenir un composé qui nous permettrait de déterminer sans ambiguïté la position de la double liaison.

La déshydratation du phényl-1 indanol doit conduire à priori

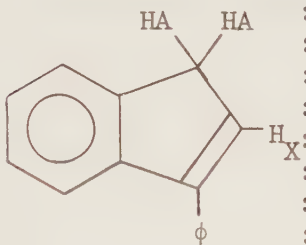


à un seul type de carbure, l'isomère (B) : en effet, D.D. ELLEMAN et MANATT (²³), ont précisé qu'un réarrangement tautomérique spontané et rapide de la double liaison est à éliminer. Par suite, on doit recueillir le composé où les effets de conjugaison stabilisent le plus la double liaison.

Nous n'avons pas tenté d'isoler l'alcool obtenu par action du bromure de phényl magnésium sur l' α -indanone. Nous avons directement effectué la déshydratation par distillation sous 30 mm et purifié le produit obtenu par voie chromatographique.

Le carbure ainsi recueilli est le phényl-3 indène attendu, exempt de toute race d'isomère comme le confirme la chromatographie en phase vapeur et le spectre R.M.N. de la page 24 et détaillé ci-après. En particulier, on ne trouve dans ce dernier, ni système AB dû à deux protons éthyléniques, ni signal dans la région 5.10^{-6} dû au proton tertiaire qui proviendraient de la présence de la forme A.

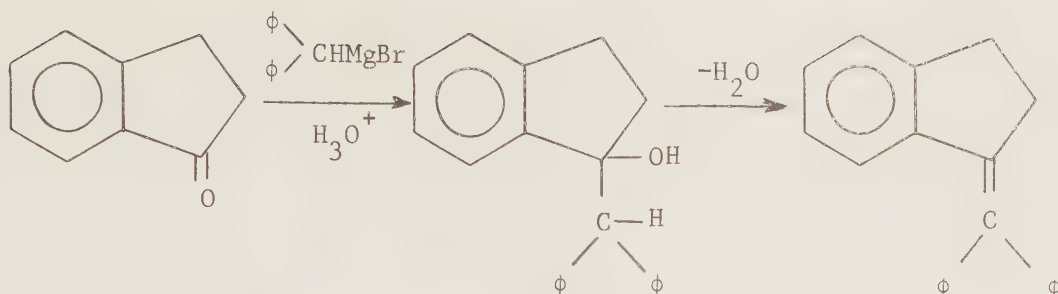
TABLEAU II. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité
	C_6H_4 et phényle	Massif large 7,4	9
	H_X	Triplet fin 6,48	1
	H_A	Doublet fin 3,42	2
$J_{H_X} - H_A = 2$ cps			

Il est noté que de l'étude de ce spectre, deux résultats sont à retenir : à savoir que dans les indènes-3 substitués, il y a d'abord équivalence des 2 protons α indaniques et que le proton vinylique en 2 donne un signal dans la région $6.5.10^{-6}$.

En possession de ces renseignements, nous avons cherché à synthétiser le benzhydryl-1 indanol-1.

Nous avons choisi ce composé en premier parce que c'était lui qui devait, par influence des conjugaisons, donner avec le meilleur rendement le benzhydrylidène-1 indane.



Malheureusement, tous nos efforts pour obtenir l'alcool intermédiaire ont été vains et nous ont chaque fois conduit à constater la réduction par le magnésium du diphenylbromométhane. Cette réduction avait déjà été observée par V. GRIGNARD ⁽²⁴⁾ et L. BERT ⁽²⁵⁾.

Malgré différentes conditions opératoires utilisées (atmosphère ambiante ou atmosphère d'azote ; milieu solvant, éther ou T.H.F. ; réaction à froid ou avec un reflux variable ; addition de la cétone à la solution de bromure, directe, inversée, ou même simultanée), on obtient dans tous les cas le tétraphényl-1,2 éthane. Ce carbure a été identifié à partir de son point de fusion (F. 203°, Litt. ⁽²⁶⁾, F. 202°), et de son analyse élémentaire $C_{26}H_{22}$. Le spectre R.M.N. reporté dans le tableau III est en accord avec une telle structure.

TABLEAU III. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité
	C_6H_4	Massif 7,15	20
	H_A	Singulet 4,80	2

La synthèse du pentyl-3 indanol-1 s'est soldée également par un échec. Malgré de nombreuses variantes opératoires, nous avons recueilli des cristaux verts qui fondent à 135°. L'analyse élémentaire leur attribue la formule $C_{18}H_{14}O$ et les différents résultats spectraux reportés ci-après confirment que l'on est en présence du composé d'auto-condensation de 1' α -indanone, à savoir le (indanyl-idène-1)-2 indane one-1.

Le spectre I.R. présente une bande carbonyle à 1748 cm^{-1} et le spectre U.V. fait apparaître une absorption élevée.

λ	238 m μ	247 m μ	345 m μ
ϵ	8.000	8.200	27.600

Le spectre R.M.N. reporté dans le tableau IV est en accord avec la structure proposée et les résultats donnés par F. BELL et J. SPANSWICK (²⁷).

TABLEAU IV. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité
	C_6H_4	Caractéristique d'un	
	$\phi - \overset{O}{\underset{ }{C}} -$	7,5	8
	H_C	Singulet	3,78
	H_β	Triplet mal résolu	3,4
	H_α	Triplet mal résolu	2,92
$JH_\alpha - H_\beta = 7\text{ cps}$			

Les auteurs précédents ont isolé dans leurs travaux le produit de self-condensation de l' α -indanone et notent un multiplet qui apparaît entre 2,9 et 3,7.10⁻⁶, attribuable aux protons α et β et un singlet à 3,2.10⁻⁶ dû aux protons C.

On peut même préciser qu'il s'agit de l'isomère trans. En effet, P. WILLIAMS a récemment étudié l'isomérisie cis-trans de cette cétone qu'il obtenait par chauffage de l' α -indanone. Le spectre R.M.N. donné par cet auteur (²⁸) pour l'isomère trans correspond très exactement à celui décrit sur le tableau.

Nous avons ensuite tenté de préparer l'isopropylidène-1 indane selon les indications données par D. PHILLIPS (¹⁸).

L'action du bromure d'isopropyl magnésium sur l' α -indanone, après décomposition du mélange réactionnel par l'acide chlorhydrique à 20 %, nous a conduit à un carbure éthylnique (cf. partie expérimentale, page 83) qui présente en I.R. une bande caractéristique à 1603 cm⁻¹.

Son spectre R.M.N. reporté page 26 et reproduit ci-après dans le tableau V est en accord avec la structure de l'isopropyl-3 indène, déjà obtenu par A.M. WEIDLER (²⁰) par condensation du bromure d'isopropyle sur l'indényl sodium.

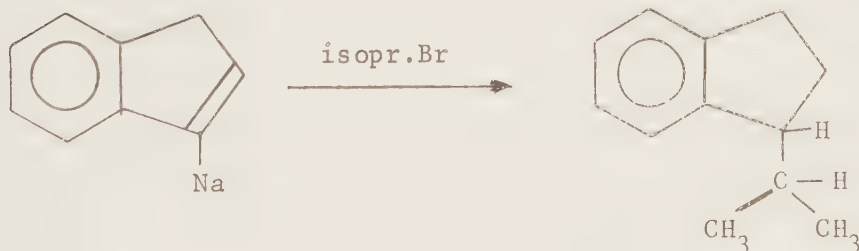
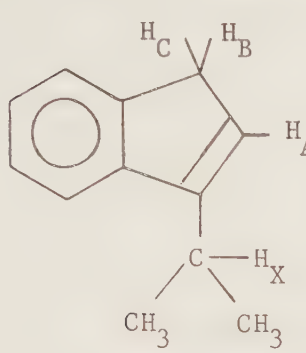


TABLEAU V. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₄	Massif	7,3	4
	H _A	Triplet dédoublé	6,18	1
	H _B , H _C	Doublet double mal résolu	3,25	2
	H _X	Massif	2,9	1
	CH ₃	Doublet fin	1,27	6
$J_{CH_3 - H_X} = 6,5 \text{ cps}$ $J_{H_A - H_B} = 1,7 \text{ cps}$ $J_{H_A - H_X} = 2 \text{ cps}$				

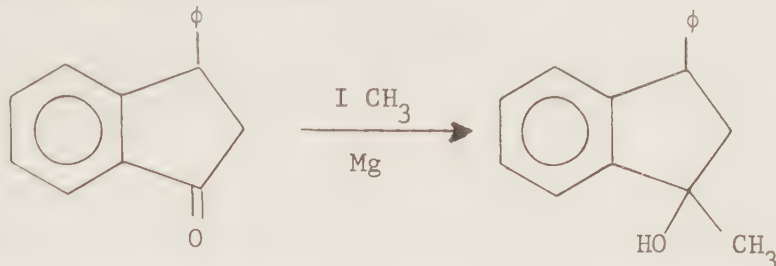
Ce spectre est de plus identique à celui donné par ces derniers auteurs pour ce carbure.

Tous nos essais pour tenter d'isoler l'isopropyl-1 indanol-1 intermédiairement formé dans la réaction magnésienne n'ont pas abouti. Même en opérant à froid, dans les conditions utilisées par A. BARNES et B. DBEITCHMAN (²⁹) pour obtenir l'hydroxy-1 méthyl-1 diméthyl-3 indane, on récupère uniquement le carbure de déshydratation.

Ce composé ne donne qu'un seul pic en C.P.V. Il est donc exempt d'isomère. Soulignons que dans les conditions que nous avons utilisées, aucune isomérisation provenant de la migration de la double liaison n'intervient.

Il est à remarquer que selon les conditions opératoires, nous avons recueilli dans certains cas des cristaux (F. 108°) qui répondent à la formule brute C₁₈H₁₆O₂. Le spectre I.R. montre qu'il existe dans ce composé une fonction alcool et une fonction cétone, mais nous ne l'avons pas identifié.

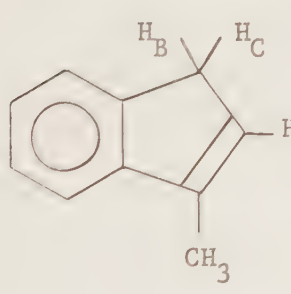
Nous avons ensuite tenté de préparer le méthyl-1 indanol-1 en suivant les indications décrites par J.A. BALDROP (³⁰) pour l'obtention du phényl-3 méthyl-1 indanol.



Ce mode opératoire nous a conduit au produit de copulation de l' α -indanone sur elle-même déjà décrit précédemment.

Nous avons alors réalisé à froid l'action du bromure de méthyl magnésium sur l' α -indanone. Comme dans le cas précédent, nous avons remarqué le même phénomène de déshydratation de l'alcool intermédiairement formé, et, chaque fois, nous avons récupéré le méthyl-3 indène, aisément identifiable par son spectre R.M.N. reproduit page 25 et reporté dans le tableau VI.

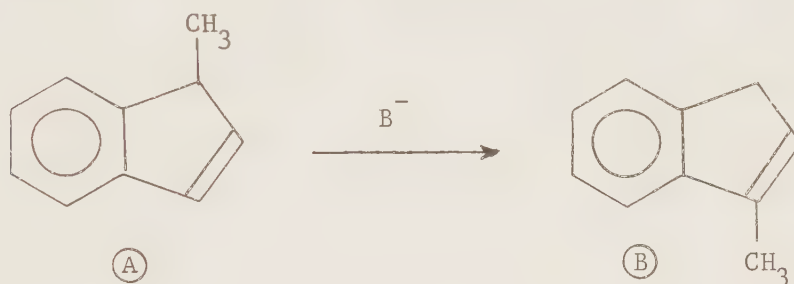
TABLEAU VI. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C_6H_4	Massif	7,3	4
	H_A	Quadruplet	6,2	1
	H_B, H_C	Multiplet	3,3	2
	CH_3	Multiplet	2,15	3
$J_{CH_3} - H_B = 2,18 \text{ cps}$ $J_{H_A} - H_B = 1,76 \text{ cps}$ $J_{CH_3} - H_A = 1,65 \text{ cps}$				

Ce spectre est conforme à celui donné par A.M. WEIDLER (³¹) (³²) et E. MARECHAL (³³) pour ce composé. En particulier, on n'observe ni signaux de type AB dans la région $6,3 \cdot 10^{-6}$, ni doublet à $0,9 \cdot 10^{-6}$ qui seraient caractéristiques du méthyl-1 indène.

Deux remarques sont à faire quant à l'obtention de ce carbure :

- la première est relative à la formation d'une double liaison endocyclique au cours de la déshydratation, ce qui est compatible avec une tension moindre du cycle en C_5 (^{34 35 36}) puisque l'on passe par un carbocation.
- la deuxième est liée au fait que nous obtenions uniquement le méthyl-3 indène. A.M. WEIDLER (²⁰) dans son étude sur la migration de la double liaison du cycle indanique, a montré que sous l'action d'un agent basique, le méthyl-1 indène (A) conduisait au méthyl-3 indène (B) :



Par contre, (A) ne peut absolument pas s'isomériser en (B) par action d'un agent acide (³⁷), seule une élévation de température conduit à un mélange plus riche en méthyl-3 indène.

Or, la réaction magnésienne utilisée, s'achève en milieu nettement acide et à froid : une isomérisation thermique, signalée par ailleurs (³⁸) ne semble donc pas devoir être retenue. L'isomérisation acide étant également rejetée, on doit en conclure la formation, lors de la décomposition, d'un carbocation sur le carbone substitué.

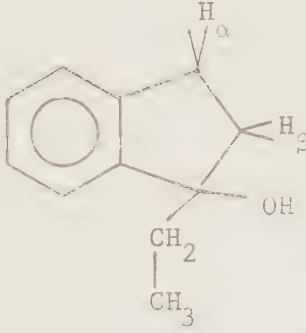
Le carbure éthylénique isolé étant de plus exempt d'isomère, c'est donc une confirmation que les alcoyl-3 indènes sont nettement favorisés par rapport aux alcoyl-1 indène (³⁹), la stabilisation se faisant dès la formation du carbocation intermédiaire qui ne migre plus.

Nous avons enfin cherché à synthétiser l'éthyl-1 indanol-1 à partir de l' α -indanone.

En évitant toute élévation de température, et en particulier la distillation qui, comme dans le cas des deux composés précédents, risquait d'amener une déshydratation spontanée, nous sommes parvenus à isoler l'alcool.

Ce dernier purifié par voie chromatographique, a été identifié à partir de son spectre R.M.N. reproduit dans le tableau VII.

TABLEAU VII. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₄	Massif	7,20	4
	H _{α}	Multiplet	2,85	2
	H _{β}	Multiplet	} 2,08	4
	CH ₂	Massif		
	CH ₃	Triplet	0,90	3
JCH ₂ - CH ₃ = 7,6 cps				

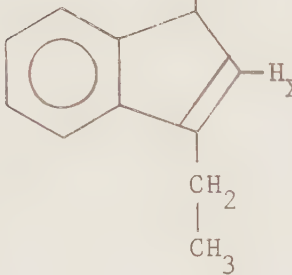
Le proton de l'hydroxyle, mis en évidence par variation de concentration, donne un signal dans le massif des protons β , et, comme dans le cas de l' α -indanol la non équivalence des protons conduit à un système AA' BB' complexe.

En possession alors de cet alcool, nous avons tenté d'obtenir le carbure en effectuant sa déshydratation sous diverses conditions.

La déshydratation de l'éthyl-1 indanol-1 a été tentée par distillation sous un vide faible (40 mm environ) ou par chauffage en présence d'un catalyseur acide comme H₂SO₄ ou HKSO₄. Les résultats obtenus sont identiques.

L'analyse élémentaire du carbure isolé correspond à la formule $C_{11}H_{12}$. Il ne présente qu'une seule tache en chromatographie en couche mince. Le spectre R.M.N. reproduit page 27 et détaillé dans le tableau VIII prouve que l'on est en présence de l'éthyl-3 indène.

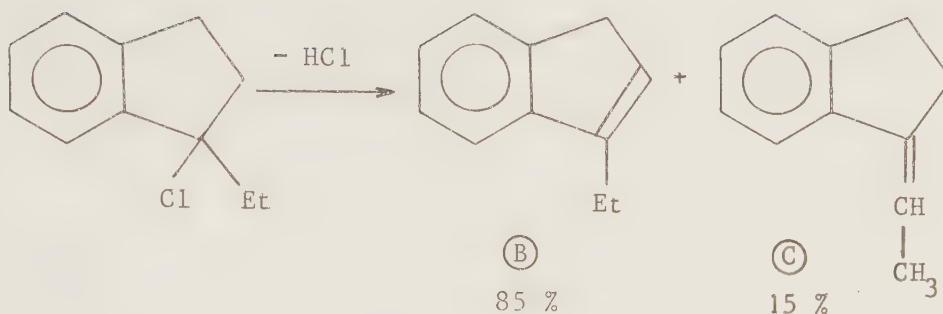
TABLEAU VIII. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
C_6H_4		Massif	7,3	4
H_X		Triplet	6,18	1
H_α		Multiplet	3,28	2
CH_2		Quadruplet	2,53	2
CH_3		Triplet	1,26	3
$JH_\alpha - H_X = 1,5 \text{ cps}$		$JCH_2 - CH_3 = 7 \text{ cps}$		

Nous avons alors pensé que la déshydrohalogénéation du chloro-1 éthyl-1 indane pourrait éventuellement nous conduire à l'éthylidène-1 indane.

Le chloro-1 éthyl-1 indane a été obtenu par action de l'acide chlorhydrique dilué sur l'éthyl-1 indanol-1. La déshydrohalogénéation de ce dérivé chloré a été effectuée à reflux dans la potasse alcoolique. Elle conduit après distillation et purification sur colonne d'alumine à un mélange qui présente 2 pics en C.P.V. (colonne XF 1150, Température 135°) dans les proportions 15 % et 85 %.

L'identification des deux isomères B et C correspondant à ces pics chromatographiques a été effectuée à partir du spectre R.M.N. du mélange reporté page 28.

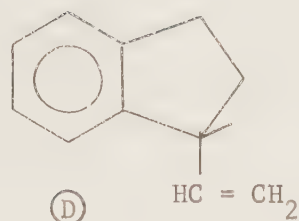
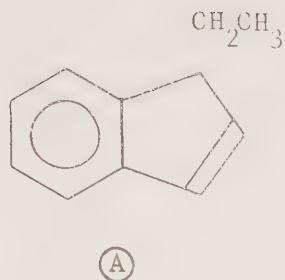


En effet, on retrouve dans ce spectre celui de l'éthyl-3 indène décrit plus haut. On peut identifier l'isomère B avec ce carbure car le signal à $6,18 \cdot 10^{-6}$ du proton vinylique donne une intégration de seulement 13,5 mm alors que l'intégration totale, comme celle correspondant aux 4 protons du phényle fait correspondre à un proton une vague de 16 mm. On retrouve bien de la sorte le pourcentage de 85 % déjà calculé à partir de la C.P.V. D'ailleurs ce pourcentage se confirme dans le signal détripilé du méthyle à $1,26 \cdot 10^{-6}$ qui correspond à une intégration de 41 mm contre les 48 mm attendus ($41/48 = 0,85$).

Nous pensons pouvoir attribuer au produit C (15 %) la structure de l'éthylidène-1 indane. En effet, on note à $1,72 \cdot 10^{-6}$ un signal dédoublé dû au méthyle de C : un proton de ce composé doit donner une intégration de $(16 - 13,5) = 2,5$ mm et l'on retrouve bien pour ce méthyle supposé une vague de 7,5 mm.

Le proton vinylique, qui donne un signal dans le champ du phényle est identifié par intégration. Il en est de même pour les 4 protons indaniques qui doivent, comme on le sait, donner un signal entre $2,3$ et $2,8 \cdot 10^{-6}$. Ici, ils doivent de plus conduire à une intégration de 10 mm. Celle-ci, ajoutée à l'intégration de 27 mm des 2 protons du méthylène de B, correspond bien à la vague de 38 mm liée au massif centré sur $2,5 \cdot 10^{-6}$.

Remarquons enfin que nous devons éliminer toute structure de type A ou D :



En effet, il n'apparaît aucun signal vinylique de type AB (A), et on ne peut retrouver dans le spectre un signal dû aux deux protons éthyléniques de (D). Enfin, la présence d'un troisième isomère est incompatible et avec l'intégration du spectre R.M.N. et avec le chromatogramme de C.P.V.

Nous avons donc bien obtenu par cette dernière méthode, une fraction non négligeable d'éthylidène-1 indane.

Mais cette technique exige au préalable la préparation de l'alcool correspondant, puis la substitution du groupement hydroxyle par un halogène, c'est pourquoi nous n'avons pu l'employer que dans le seul cas de l'éthyl indanol.

Dans les autres cas, on a chaque fois obtenu un carbure dont la double liaison endocyclique ne correspondait pas à ce que l'on recherchait.

Nous avons résumé dans un tableau récapitulatif reproduit ci-après (page 23) l'ensemble des résultats obtenus.

Cependant, ce premier travail nous a permis de préciser la position de cette double liaison ainsi que la structure de composés dont, à notre connaissance, les spectres R.M.N. n'avaient pas été étudiés, tels l'éthyl-1 indanol.

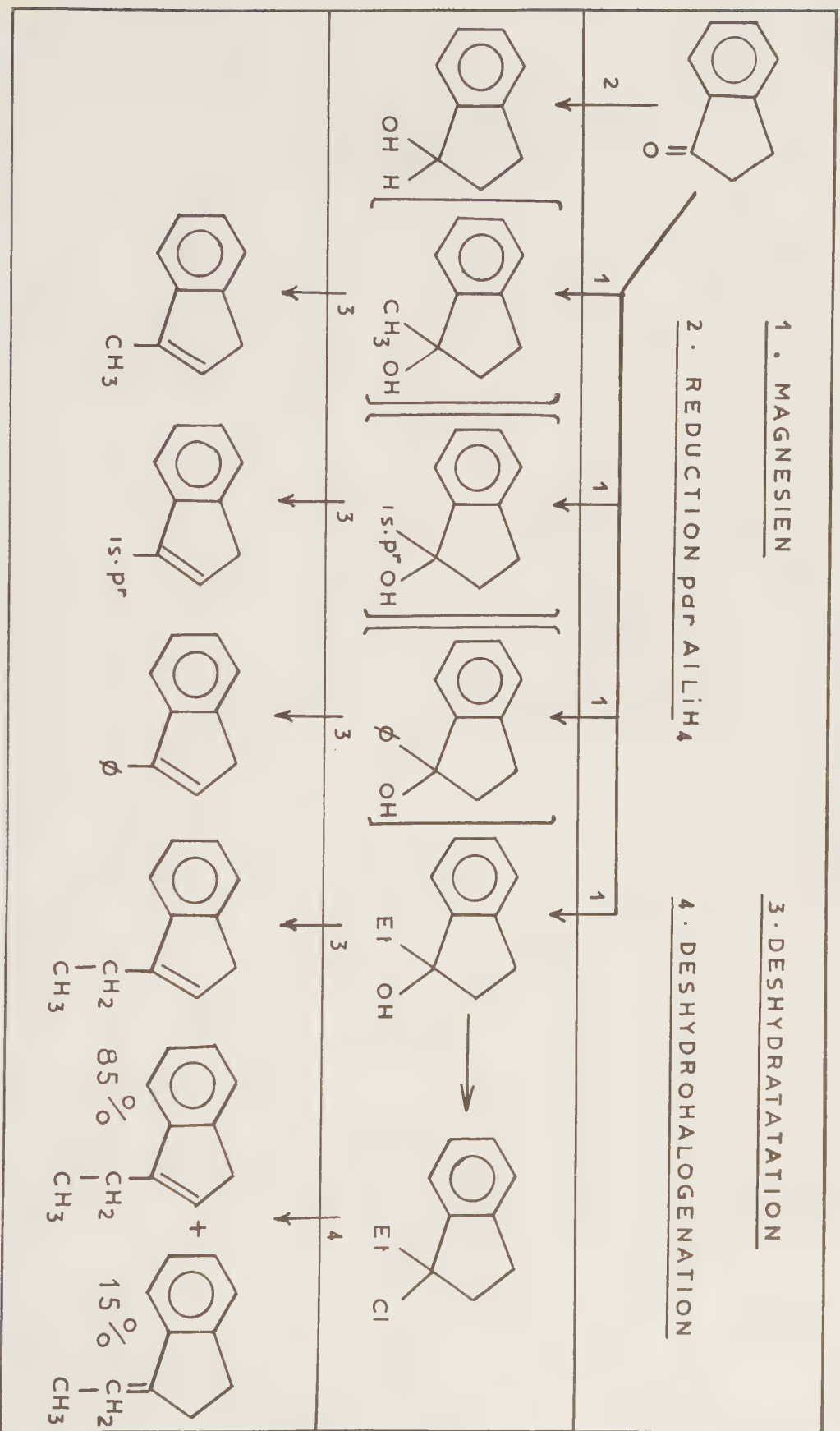
Bien qu'il nous ait conduit à préparer l'éthylidène-1 indane, pas encore synthétisé, il semblait qu'une autre voie de synthèse devait être recherchée pour l'obtention de la double liaison exocyclique.

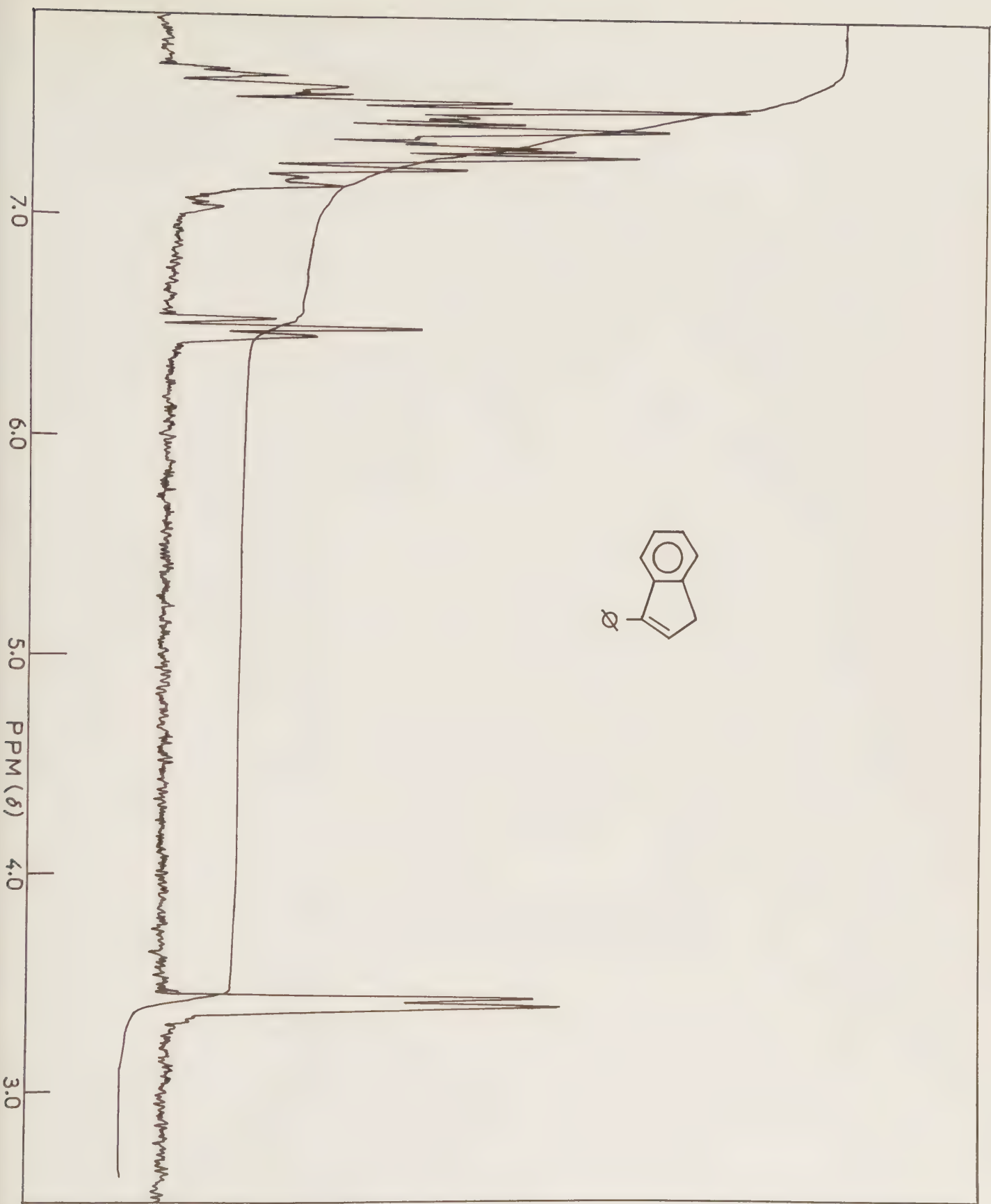
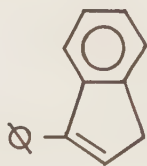
1. MAGNESIEN

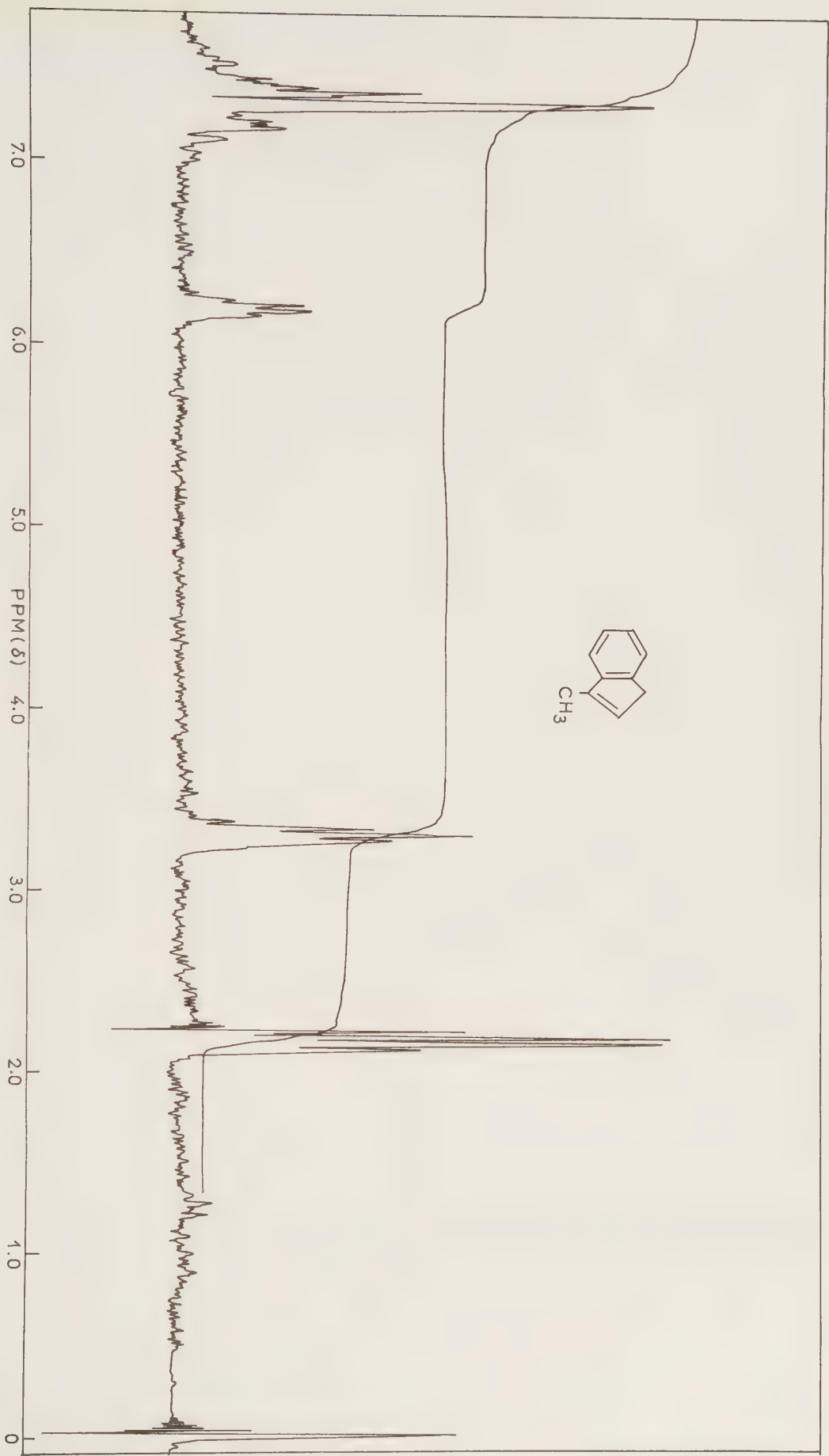
2. REDUCTION par $AlLiH_4$

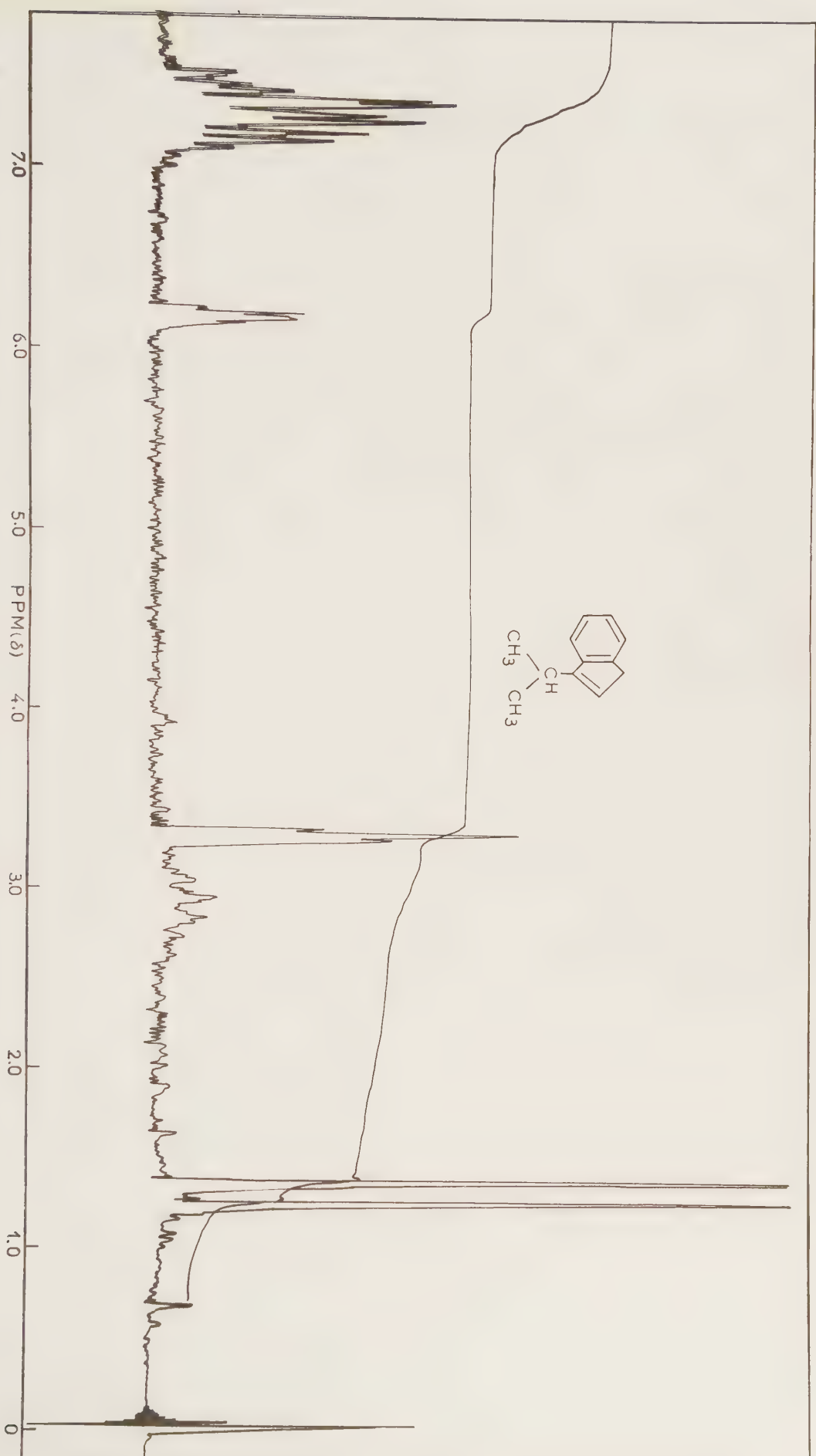
3. DESHYDRATATATION

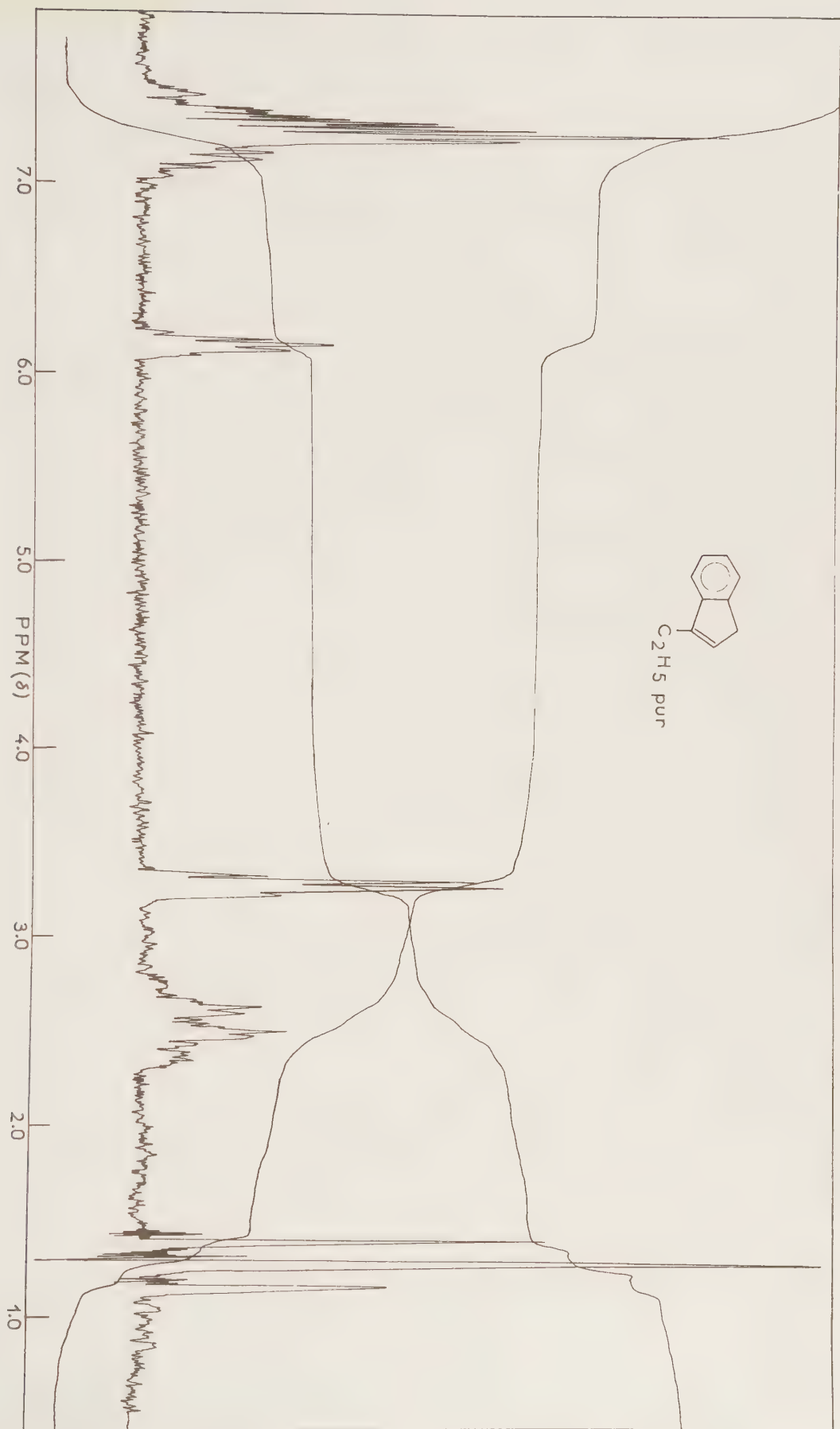
4. DESHYDROHALOGENATION

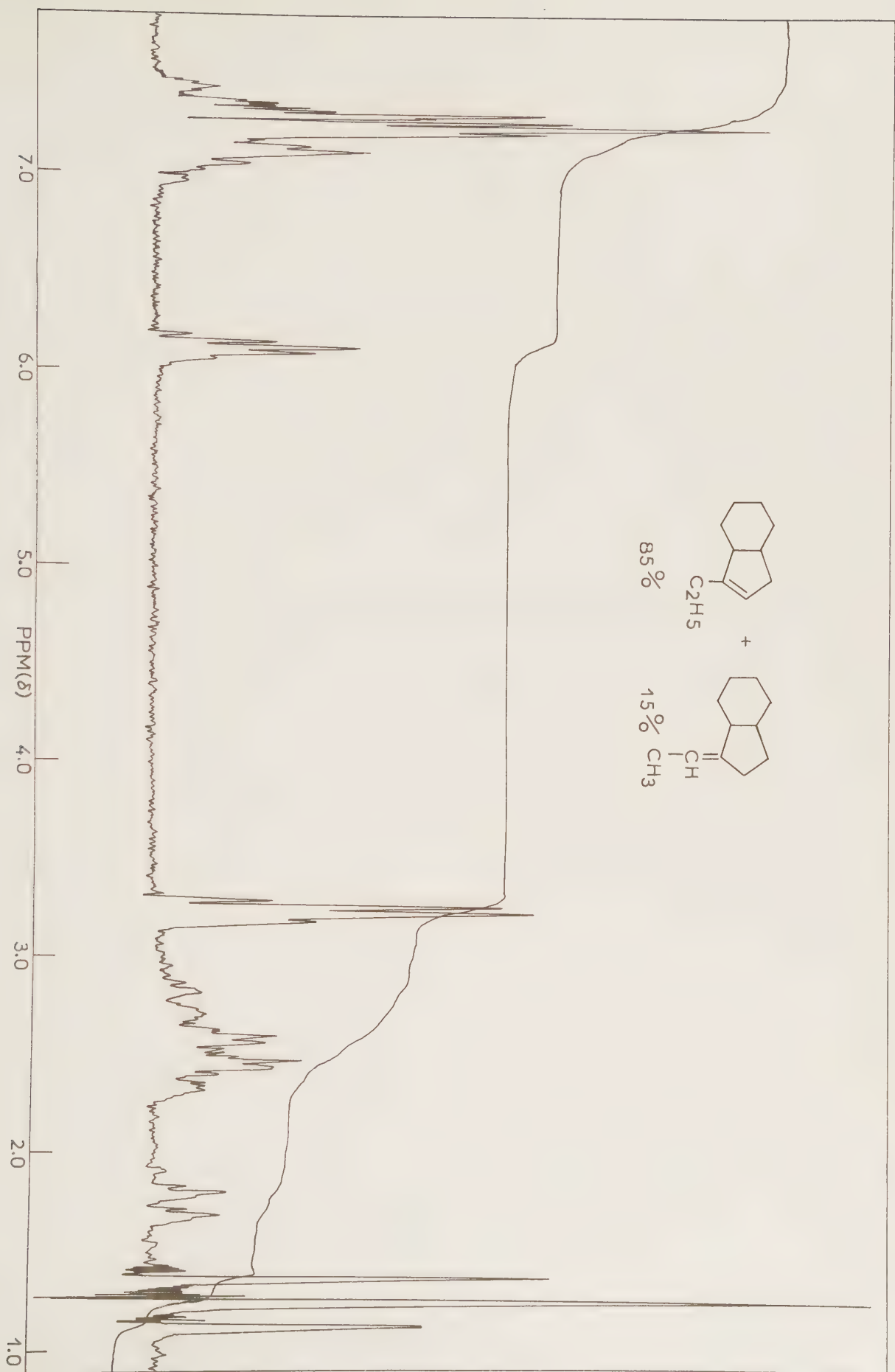
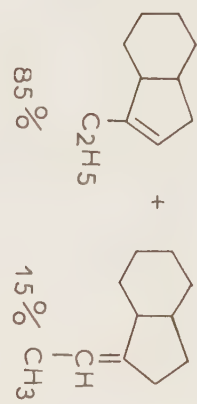












C H A P I T R E I I

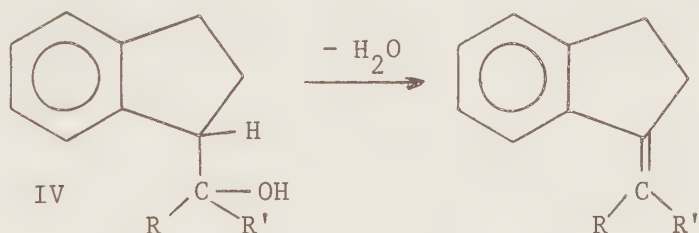
- - - - -

SYNTHÈSE DES INDANYL-1 CARBINOLS

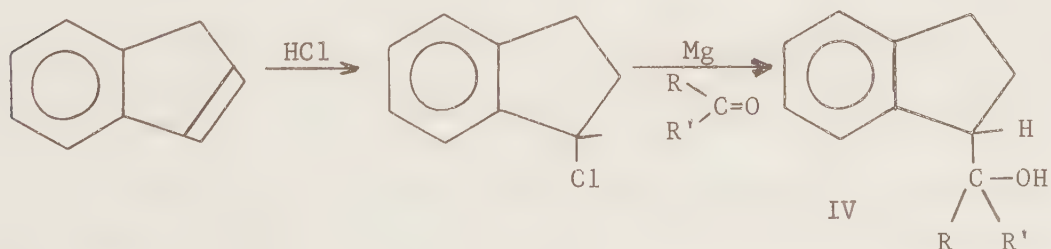
= - =

SYNTHESE DES INDANYL-1 CARBINOLS

N'ayant pu obtenir les méthylène indanes à partir des hydroxy-1 indanes substitués en 1, nous nous sommes intéressés à la méthode préconisée par COURTOT (⁴⁰) et utilisée par MARECHAL (⁴¹) et CAMPBELL (⁴²), qui consiste à déshydrater les indanyl-1 carbinols.



Nous pensions d'abord obtenir ces alcools par réaction du chloro-1 indanyl magnésium sur la cétone convenable.

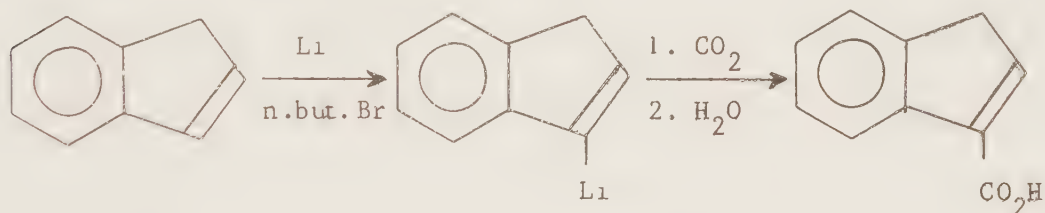


Cependant, après quelques essais infructueux, nous avons été amenés à choisir d'autres méthodes. En premier lieu, pour les carbinols IV identiquement substitués, deux moyens de synthèse étaient également possibles et ont été utilisés afin de pouvoir vérifier les résultats obtenus.

II.1. - *Obtention des carbinols identiquement substitués*

à partir des esters. -

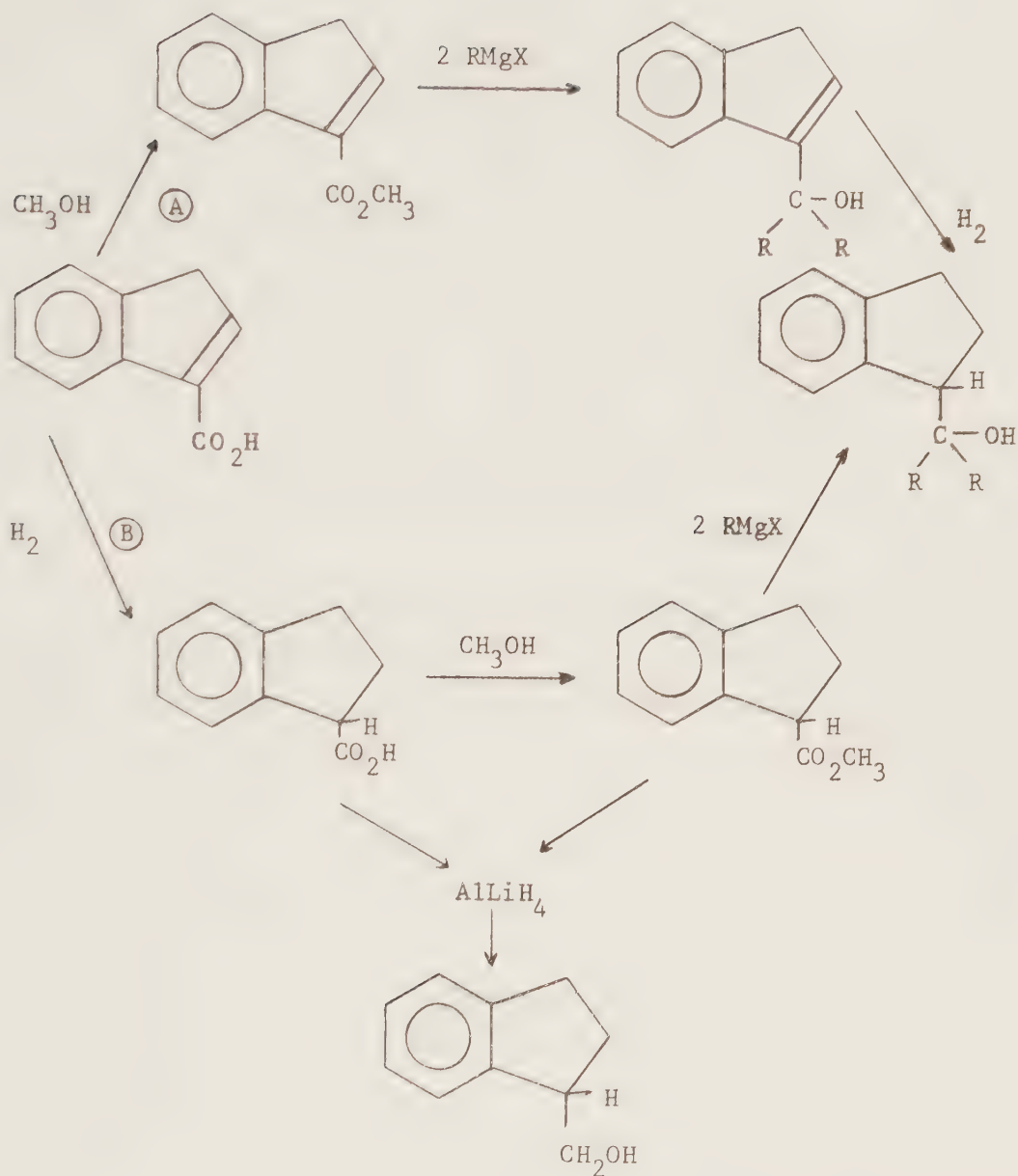
L'acide indène carboxylique-3 avait été préparé : par carbonatation dans le toluène à 100°, du bromure d'indényl-1 magnésium, COURTOT (⁴⁰) obtenait des paillettes chamois (F. 161°) qui correspon-
daient à ce composé. Toutefois, le rendement de la réaction n'est pas très élevé, aussi, avons-nous préféré l'isoler par carbonatation de l'indényl lithium :



Ce mode opératoire peut conduire :

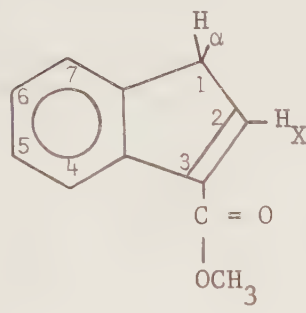
- soit à l'acide indène carboxylique-3,
- soit à l'acide indène carboxylique-1 (F. 58°) qui se réarrange d'ailleurs très vite en isomère 3 (⁴³).

Dans notre cas, nous avons obtenu seulement le premier de ces isomères (F. 159°) à partir duquel deux voies A et B possibles, pouvaient conduire au même carbinol :



En suivant la voie A, l'action du méthanol en milieu sulfurique sur l'acide indène carboxylique-3, nous a conduit à l'ester méthylique de cet acide. La position de la double liaison dans cet ester est confirmée par le spectre R.M.N. reporté dans le tableau I.

TABLEAU I. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité
H_6, H_5, H_7 H_X	H_6, H_5, H_7 H_X	Massif 7,30	4
H_4	H_4	Massif 8,02	1
H_α	H_α	Doublet 3,48	2
CH_3	CH_3	Singulet 3,86	3
$JH_\alpha - H_X = 2 \text{ cps}$			

Le groupement méthyle donne un singulet déplacé normalement vers les champs faibles à $3,86 \cdot 10^{-6}$ et les protons α indaniques, un signal dédoublé par H_X avec une constante de couplage égale à celle observée dans le cas du méthyl-3 indène (page 17). Il est à remarquer en particulier que les protons en α sont équivalents contrairement à ce qui a été observé (7) à propos des indanes substitués en 2. La position du proton H_X est difficile à préciser. Il donne un signal dans la région d'absorption des protons aromatiques.

Parmi les protons aromatiques le proton en 4, subit l'anisotropie due au carbonyle et se distingue des autres en apparaissant à $8,02 \cdot 10^{-6}$. Nous reviendrons par la suite sur les renseignements structuraux que l'on peut retirer de tels déplacements. Dans ce massif, les constantes de couplage classiques ortho et para ont pu être déterminées.

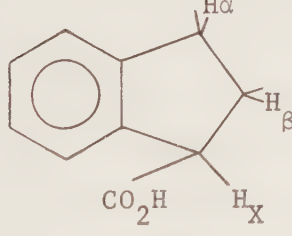
L'action d'un magnésien sur l'ester que nous venons de décrire risquait de conduire au produit d'addition 1-4. De fait, lors de la réaction du bromure de méthyl magnésium sur l'ester méthylique de l'acide indène carboxylique-3, on obtient un produit de formule brute $C_{12}H_{14}O$, qui présente en infrarouge une bande $\nu_{C=O}$ à 1725 cm^{-1} et une bande ν_{OH} à 3520 cm^{-1} . On pourrait éventuellement penser à un équilibre du type

énol-cétone, mais le spectre R.M.N. très complexe ne nous a pas permis de déterminer avec exactitude la nature de ces composés. Cependant, l'absence de tout signal dans la région 6.10^{-6} qui correspondrait à un proton indénique, permet de prévoir qu'aucun carbinol indénique n'a été ainsi préparé.

Pour cette raison, nous avons abandonné la méthode au profit de B.

La voie de synthèse B, par contre, nous a permis d'isoler tous les produits désirés. L'hydrogénation catalytique de l'acide indène carboxylique-3 conduit quantitativement à l'acide indane carboxylique. Les constantes physiques sont en accord avec celles données par C. COURTOT (⁴⁰) pour ce composé. Le spectre de résonance, détaillé dans le tableau II, ne présente aucun désaccord avec la structure donnée.

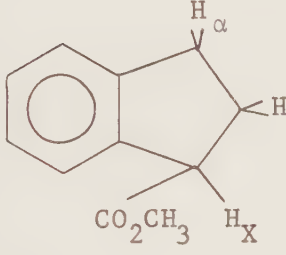
TABLEAU II. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₄	Massif	7,15	4
	H _X	Triplet	4,02	1
	H _α	Multiplet	3,95	2
	H _β	Multiplet	2,30	2

La complexité de ce spectre, due à la non équivalence des protons indaniques ne permet pas d'effectuer une analyse approfondie. En particulier, les protons en β étant différents, le triplet attribué au proton H_X n'est qu'un triplet apparent de constante de couplage J = 7 cps, et on ne peut préciser si les protons H_α et H_β sont équivalents. Les signaux dus aux protons α et β ne pouvaient être résolus dans le cadre de cette étude. Leur intégration permet seulement de confirmer la structure du composé.

En possession de l'acide, nous avons procédé à son estérification par le méthanol en milieu sulfurique et obtenu l'ester méthylique de l'acide indane carboxylique-1 dont la structure a été contrôlée par le spectre R.M.N. identique à celui donné par D. BATTAIL (⁴⁵) pour ce composé (Tableau III).

TABLEAU III. -

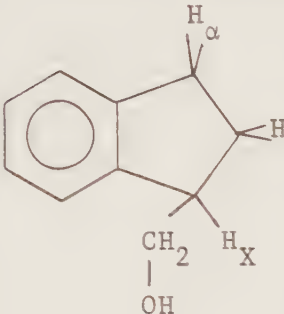
	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₄	Massif	7,15	4
	H _X	Triplet	4,00	1
	CH ₃	Singulet	3,67	3
	H _α	Multiplet	2,90	2
	H _β	Multiplet	2,30	2

Le méthyle donne un singulet déplacé normalement du fait de sa position sur le carbonyle. Les protons α et β, déterminés à partir de la courbe d'intégration, donnent un massif complexe à cause de leur non équivalence.

Nous n'avons précisé que le triplet apparent ($J = 7$ cps) du proton tertiaire H_X.

Comme indiqué sur le schéma réactionnel de la page 32 on pouvait alors obtenir l'indanyl-1 carbinol par réduction, soit de l'acide (⁴⁶), soit de l'ester (⁸). Nous avons effectué les deux réductions, et dans chaque cas, nous avons isolé sans difficulté l'alcool désiré dont nous reproduisons ci-après le spectre R.M.N. (Tableau IV).

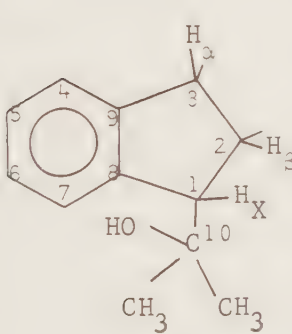
TABLEAU IV.-

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₄	Massif	7,16	4
	H _X	Multiplet	3,23	1
	H _α	Multiplet	3,68	2
	H _β	Multiplet	2,80	2
	CH ₂	Multiplet	2,01	2

Les deux autres carbinols identiquement substitués pour lesquels $R = CH_3$ ou C_2H_5 , ont été préparés par réaction du bromure d'alcoyl magnésium correspondant sur l'ester méthylique de l'acide indane carboxylique-1.

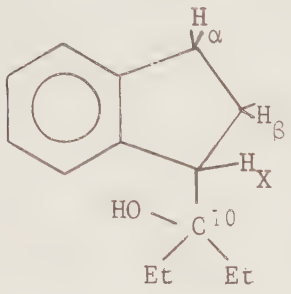
Par cette voie, on obtient successivement le diméthyl et le diéthyl indanyl-1 carbinol. Les spectres R.M.N. réunis dans les tableaux V et VI sont en accord avec la structure de ces composés.

TABLEAU V. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₄	Massif	7,26	4
	H _X	Triplet	3,18	1
	H _α	Multiplet	2,88	2
	H _β	Multiplet	2,03	2
	CH ₃	Singulet	1,13	6
	CH ₃	Singulet	1,24	

$JH_A - H_3 = 7 \text{ cps}$

TABLEAU VI. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₄	Massif	7,20	4
	H _X	Triplet	3,38	1
	H _α	Multiplet	2,88	2
	H _β	Multiplet	2,06	2
	CH ₂	Quadruplet	1,46	4
	CH ₃	Triplet }double	0,88	6
$JH_X - H_\beta = 7 \text{ cps}$				
$JCH_2 - CH_3 = 7 \text{ cps}$				

Dans les deux cas, les protons aromatiques donnent un massif à $7,2 \cdot 10^{-6}$. Les protons α et β indaniques, qui ne sont pas équivalents se situent dans un système complexe entre 2 et $3 \cdot 10^{-6}$.

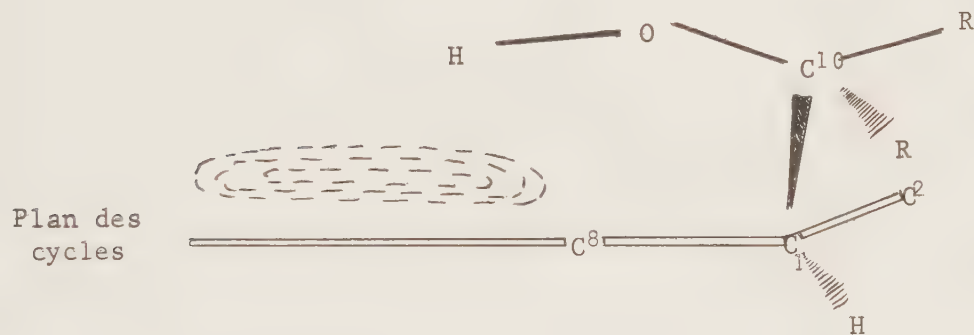
Pour le diméthyl indanyl carbinol, les groupements méthyles apparaissent sous forme d'un doublet à $1,13 \cdot 10^{-6}$ et à $1,24 \cdot 10^{-6}$. De même, dans le cas du diéthyl indanyl carbinol, les groupements éthyles sont nettement différenciés.

Nous nous sommes intéressés à cette particularité de ces spectres.

Les distances séparant les centres des signaux méthyles et éthyles dans ces deux composés étant de 7 hertz, on pouvait penser qu'il s'agissait en fait d'une constante de couplage avec un proton fixé sur l'atome de carbone numéroté 10 (voir tableaux V et VI), et que par suite d'un réarrangement l'hydroxyle se situait en 1. A priori, un tel réarrangement ne pouvait être prévu à partir de la réaction magnésienne de type B. De plus, la présence à $3 \cdot 10^{-6}$ d'un proton tertiaire indique clairement qu'il s'agit du proton indanique H_X. Enfin, on a vu dans le chapitre I, que ces indanols substitués étaient instables et se déshy-

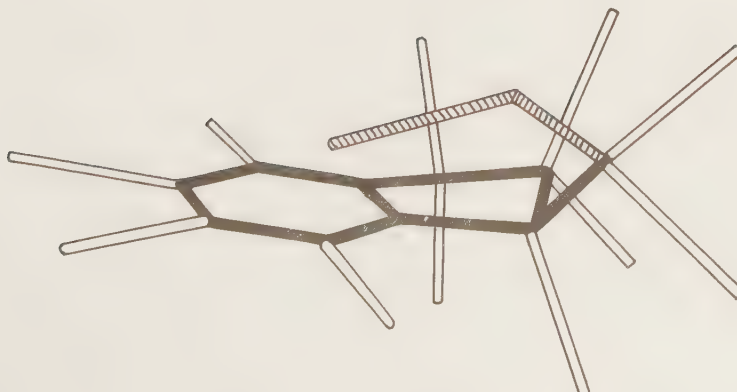
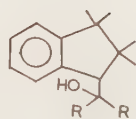
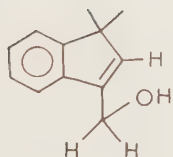
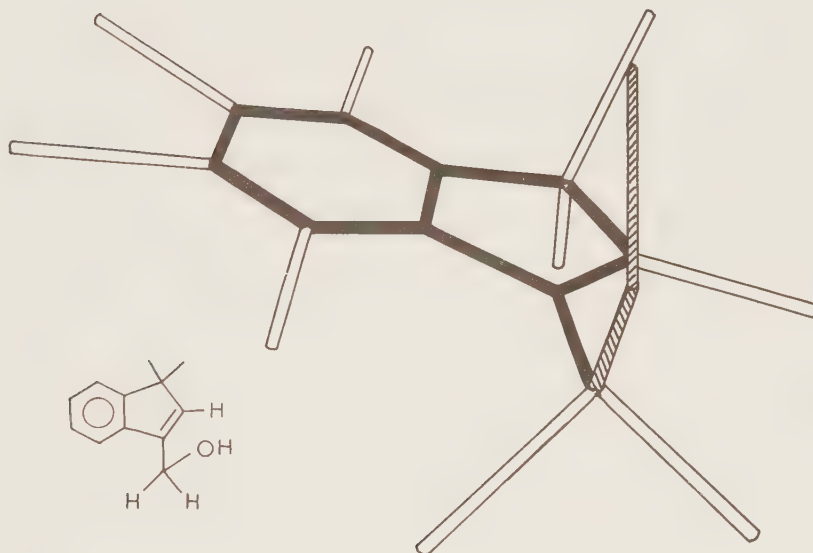
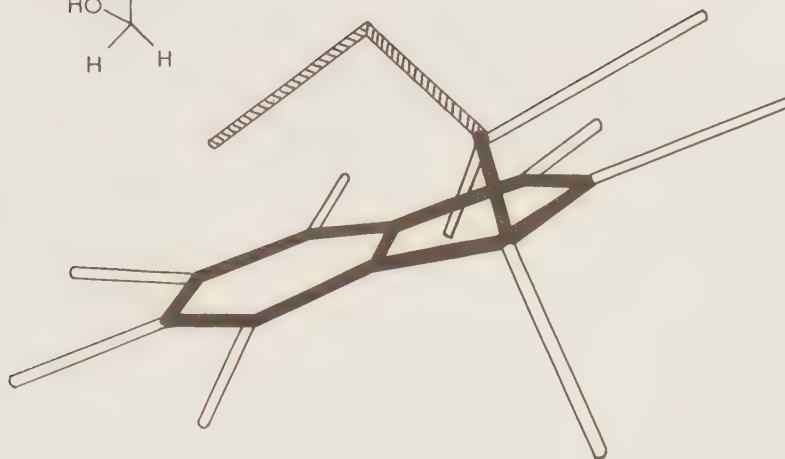
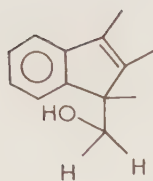
drataient facilement. On doit donc rejeter la possibilité de la migration de l'hydroxyle. Ce dernier est fixé sur le C_{10} . Nous devons envisager une autre interprétation pour expliquer la non équivalence précédemment observée. Vraisemblablement une conformation privilégiée doit être responsable de ces faits.

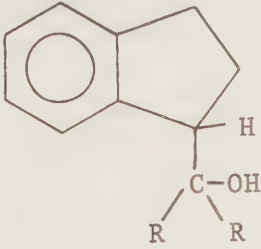
En effet, dans ces molécules, une liaison hydrogène peut s'établir entre le proton de l'hydroxyle et les électrons du noyau aromatique. Le schéma que nous reportons ci-après et la reproduction page 39, figure 3



du modèle moléculaire de cet alcool, montrent qu'une telle liaison peut s'établir. Elle rend alors la molécule plus rigide, et par suite réduit la libre rotation des groupements autour du C_{10} . Il en résulte un environnement différent pour chacun d'eux, ce qui entraîne leur non équivalence magnétique.

Ce phénomène de chélation trouve une confirmation dans les spectres infrarouges des carbinols considérés, où apparaissent trois bandes hydroxyles caractéristiques :



	OH libre	OH intermoléculaire	OH ... π
	en cm^{-1}	laire en cm^{-1}	en cm^{-1}
R = CH_3	3635	3585	3609
R = C_2H_5	3640	3585	3610

Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par M. OKI (⁴⁷) ou G. DANA (⁴⁸). Ces auteurs signalent l'apparition en solution diluée d'une bande OH due à une liaison $\pi \dots \text{H}$ située entre 3610 et 3620 cm^{-1} pour les produits qu'ils ont étudiés. C.J. CHEER (⁹) note également la présence dans le spectre infrarouge du méthyl-1 (hydroxy-1' indanyl)-1 oxiranne, d'une bande à 3605 cm^{-1} qu'il attribue à une liaison intramoléculaire de ce type.

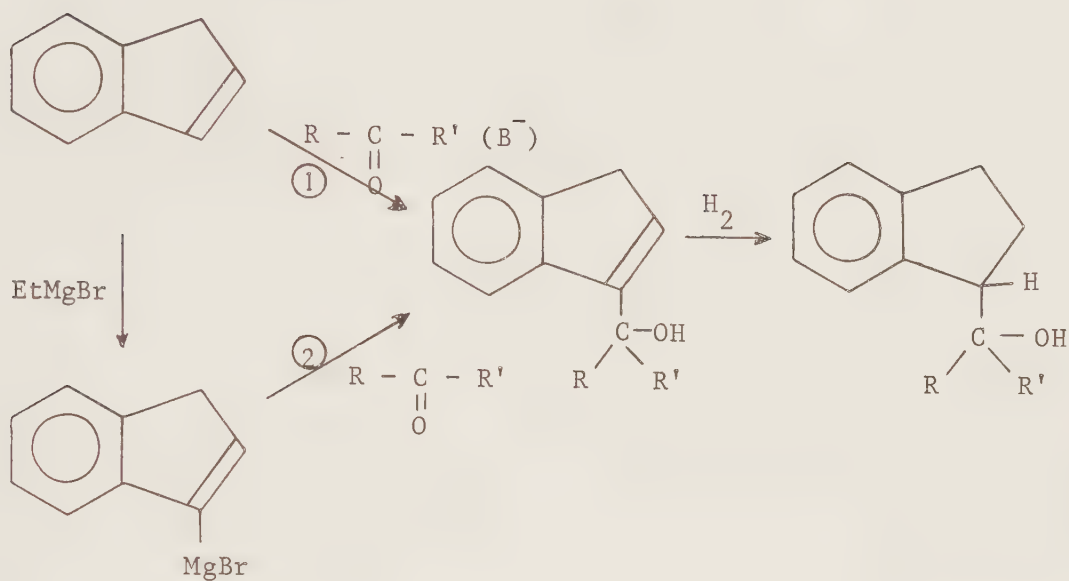
Il existe donc bien une liaison OH ... π dans le diméthyl indanyl carbinol et le diéthyl indanyl carbinol. Cette liaison amène le carbone extranucléaire dans une position telle que les groupements méthyles et éthyles se situent dans des environnements différents. Nous verrons par la suite qu'une situation du même type se retrouve pour d'autres indanyl carbinols.

II.2. - Obtention des carbinols identiquement substitués

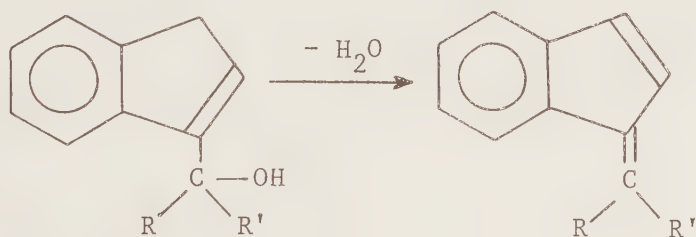
à partir du bromure d'indényle magnésium. -

La méthode de synthèse que nous venons de décrire et qui utilisait l'acide indane carboxylique-1 ou son ester, ne peut conduire qu'aux alcools identiquement substitués. On devait rechercher une méthode plus générale pour obtenir les indanyl-1 carbinols IV ($\text{R} = \text{R}'$ ou

$R \neq R'$). Dans ce but, deux voies de synthèses (1) et (2) pouvaient être utilisées.



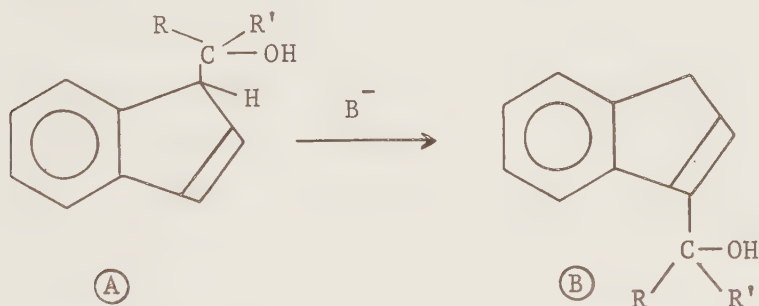
La première de ces méthodes est une condensation baso-catalysée d'un carbonyle favorisée par le caractère acide du proton indénique. Si, à priori, cette technique paraît plus rapide, elle est en fait assez limitée. E. GHERA et Y. SPRINZAK (⁴⁹) ont montré qu'elle conduisait en général au carbure indénique de déshydratation : mais que dans certains cas bien particuliers, l'alcool intermédiaire pouvait être isolé.



Pour parvenir à partir de ce dernier au méthylène indane correspondant, il fallait résoudre des problèmes d'hydrogénation sélective de la double liaison cyclique. Ces problèmes, toujours très complexes, se ramènent à des études de catalyseurs.

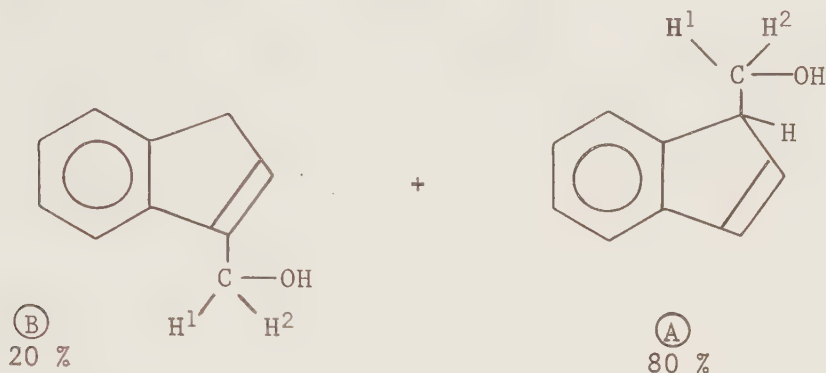
De plus, les auteurs précédemment cités en modifiant les conditions expérimentales, sont parvenus à isoler l'alcool intermédiaire, mais uniquement dans des cas bien déterminés, et toujours avec de faibles rendements.

C'est pourquoi il nous a paru préférable de choisir la méthode 2 : le bromure d'indényle magnésium, préparé par réaction d'échange entre le bromure d'éthyle magnésium et l'indène, est additionné à la cétone voulue. Cette méthode avait été utilisée par C. COURTOT (⁴⁰). Plus récemment, elle avait été reprise par E. MARECHAL (⁴¹) pour obtenir certains indényle-1 carbinols (A). Ces auteurs avaient d'ailleurs signalé la possibilité de la migration en milieu basique de la double liaison de cet alcool :



Ceci était en accord avec les résultats de E. GHERA (⁴⁹) qui n'obtient en milieu basique que le carbinol de structure (B). Il était donc intéressant de contrôler cette isomérisation, qui peut aussi avoir lieu dès la formation du bromure d'indényle magnésium (⁵⁰), et de vérifier si cette migration confirme les résultats notés dans le premier chapitre.

Par condensation dans le toluène du bromure d'indényl magnésium sur le trioxyméthylène, nous avons obtenu un mélange d'indényl-1 et d'indényl-3 carbinols.



La composition notée ci-dessus a été déterminée à partir du spectre R.M.N. reproduit à la page 74, où les pics fléchés correspondent à l'isomère B. Plus particulièrement ce sont les signaux des protons vinyliques qui ont servi de base au calcul.

Pour l'isomère A, les protons vinyliques fournissent un système AB centré à $6,6.10^{-6}$; le proton tertiaire doit donner un signal démultiplié vers $3,8.10^{-6}$ et les protons H_1H_2 , un signal dans la même région. Nous avons vérifié la présence de ces pics dont l'intégration correspond au pourcentage calculé.

Pour l'isomère B, on observe le signal du proton indénique à $6,3.10^{-6}$, les signaux des protons indaniques à $3,2.10^{-6}$, les protons H_1 et H_2 à $4,5.10^{-6}$ ont une intégration en accord avec le pourcentage calculé pour ce composé.

Le spectre I.R. du mélange présente les deux bandes caractéristiques :

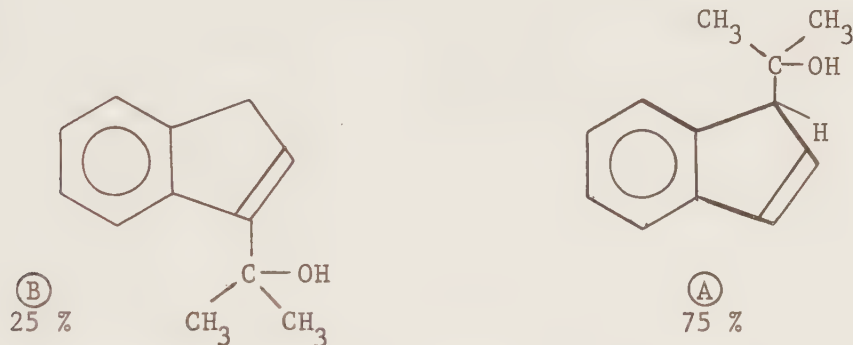
- à 3680 cm^{-1} OH libre
- à 3650 cm^{-1} OH ... π

et l'examen des modèles moléculaires reproduits à la page 39, figures 1 et 2 permet d'attribuer à l'indényl-1 carbinol, la forme chélatée.

Les constituants du mélange étant bien définis, nous n'avons pas cherché à les séparer, puisque par hydrogénation catalytique, ils conduisent tous les deux à l'indanyl-1 carbinol (⁵⁷).

Ce dernier composé a été identifié grâce à son spectre R.M.N. rigoureusement identique à celui du composé obtenu par réduction de l'acide indane carboxylique-1 ou de son ester méthylique et décrit dans le tableau IV.

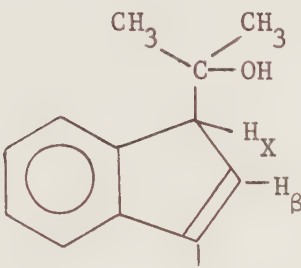
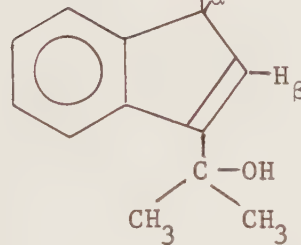
L'action du bromure d'indényle magnésium sur l'acétone anhydre conduit après décomposition du mélange réactionnel, au diméthyl indényle carbinol. Cette fois encore, on obtient un mélange de deux isomères A et B.



Comme précédemment, le composé A présente une chélation OH ... π qui rend plus rigide la molécule et différencie les deux méthyles. Par contre, dans le composé B, la libre rotation autour du C₁₀ doit entraîner l'équivalence de ces groupements et ceux-ci ne doivent donner en R.M.N. qu'un seul signal.

Cette considération est justifiée par l'examen du spectre de résonance que nous reproduisons ci-après.

TABLEAU VII. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité	
	H _α H _β	Système AB	6,66	2
	H _X	Multiplet	3,55	1
	CH ₃	Singulet	1,28	3
	CH ₃	Singulet	1,00	3
	C ₆ H ₄	Massif	7,30	4
	H _α	Multiplet	3,28	2
	H _β	Multiplet	6,3	1
	CH ₃	Singulet	1,33	6

Les protons aromatiques apparaissent sous forme d'un massif à $7,3 \cdot 10^{-6}$.

Les signaux correspondant aux protons du composé B, que nous avons notés par une flèche sur le spectre reproduit, page 75, font apparaître 6 protons à $1,33 \cdot 10^{-6}$ sous forme d'un singulet attribuable aux deux méthyles équivalents. Le multiplet à $6,3 \cdot 10^{-6}$ correspondait à un seul proton éthylénique, l'autre multiplet à $3,28 \cdot 10^{-6}$ (région des protons indaniques) correspond à 2 protons.

Le spectre de A se compose de 2 singulets à $1,00$ et $1,28 \cdot 10^{-6}$, de même intensité 3 : aucun couplage n'étant possible dans ce composé, ceci traduit la présence de deux méthyles magnétiquement différents. Le proton tertiaire donne un multiplet à $3,55 \cdot 10^{-6}$ et le proton éthylénique, un système AB à $6,66 \cdot 10^{-6}$ ($J = 6$ cps). Compte tenu de ces données le pourcentage des deux isomères indiqué dans le schéma précédent

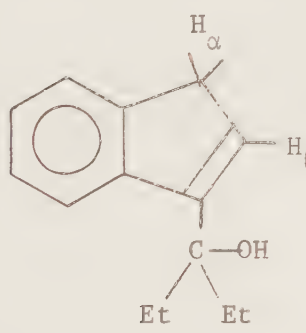
(75 % de A, 25 % de B) peut se calculer :

- soit à partir de l'intégration des signaux des méthyles,
- soit à partir de celle du système AB correspondant aux protons vinyliques de l'isomère prépondérant.

Nous avons ensuite hydrogéné le mélange et identifié le produit d'hydrogénation au diméthyl indanyl-1 carbinol. En effet, l'analyse élémentaire du composé est en accord avec une telle formule, et le spectre R.M.N. est identique à celui décrit dans le tableau V pour l'alcool obtenu à partir de l'ester méthylique de l'acide indane-1 carboxylique-1.

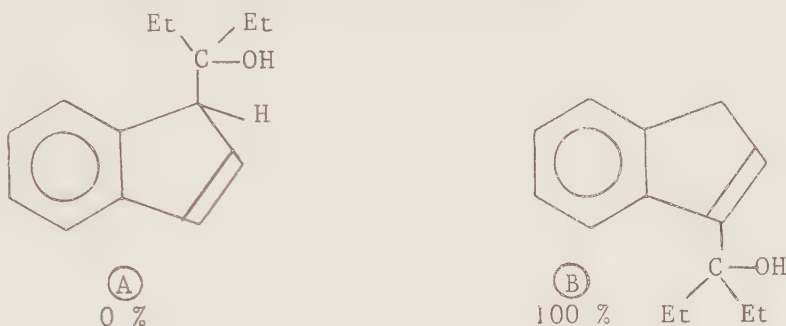
Par action du bromure d'indényle magnésium sur la diéthyl cétone, on obtient après décomposition, le diéthyl indényle-3 carbinol, dont nous reportons ci-après le spectre R.M.N. dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
C ₆ H ₄		Massif	7,60	4
H _β		Triplet	6,32	1
H _α		Doublet	3,28	2
CH ₂		Quadruplet	1,9	4
CH ₃		Triplet	0,78	6
JH _β - H _α = 2 cps		JCH ₂ - CH ₃ = 7,5 cps		

Les protons aromatiques donnent un massif à $7,60 \cdot 10^{-6}$ et le proton éthylénique un triplet à $6,32 \cdot 10^{-6}$. La constante de couplage $J = 2$ cps est identique à celle donnée par A.M. WEIDLER (²⁰) dans le cas de l'isopropyl-3 indène. On retrouve d'ailleurs cette constante dans le signal dédoublé des protons α indaniques à $3,28 \cdot 10^{-6}$.

Les deux groupements éthyliques donnent un même signal. Ceci est en accord avec une structure de type B dans laquelle n'existe pas de liaison OH ... π . La présence du seul isomère B est confirmée par le fait que l'on ne retrouve dans le spectre aucun signal attribuable aux deux protons vinyliques de la forme A :

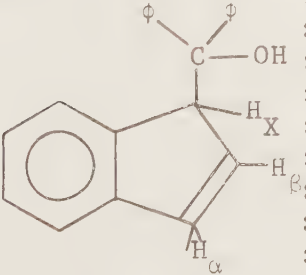


L'hydrogénation catalytique de cet alcool nous a ensuite conduit au diéthyl indanyl-1 carbinol identifié à partir de son spectre de R.M.N. qui est identique à celui décrit dans le tableau VI.

Le diphenyl indényl-1 carbinol a été obtenu par action du bromure d'indényl magnésium sur la benzophénone.

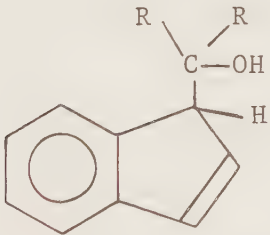
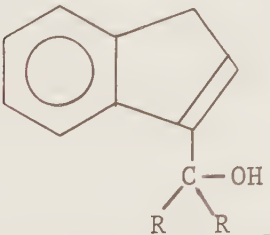
Le spectre R.M.N. reporté dans le tableau IX est bien en accord avec une structure de type A. En fonction de ce qui a déjà été vu à propos des composés de ce type, on peut bien attribuer la bande OH = 3605 cm^{-1} notée dans le spectre I.R. à une liaison entre le proton de l'hydroxyle et le phényle du cycle indanique. De plus, l'examen du modèle moléculaire montre que cette chélation s'établirait difficilement avec l'un des phényles substituants.

TABLEAU IX. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	Phényles	Massif	6,86-7,65	14
	H_α, H_β	Multiplet	6,35	2
	H_X	Signal mal résolu	4,78	1

L'obtention de cet indényl-1 carbinol de type A appelle un certain nombre de remarques. Il est en effet curieux de constater que malgré la présence des deux groupements phényles substituants le carbinol, on n'observe pas la présence de l'isomère de type B, c'est-à-dire d'un indényl-3 carbinol. Vraisemblablement, la stabilité du composé obtenu doit être due à la chélation importante existant entre le noyau indénique et le proton de l'hydroxyle.

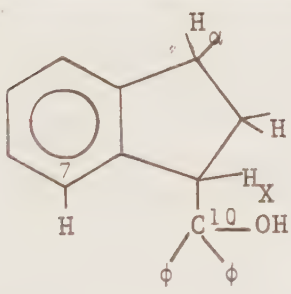
Si on établit une comparaison en tenant compte des pourcentages d'alcools éthyléniques que nous avons noté à propos des divers carbinols étudiés ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5$), on voit que lorsque $R = H$ et CH_3 , on obtient un mélange d'isomères. Par contre pour $R = C_2H_5$ ou C_6H_5 , un seul composé est isolé. Ceci pourrait être dû aux méthodes de purification que nous utilisons. En effet, pour les deux premiers, nous avons effectué une chromatographie sur alumine, pour les deux derniers, obtenus pratiquement purs, cette méthode de séparation n'a pas été employée.

	R = H	R = CH ₃	R = C ₂ H ₅	R = C ₆ H ₅
 (A)	80 %	75 %	0 %	100 %
 (B)	20 %	25 %	100 %	0 %

E. MARECHAL (⁴¹) a signalé qu'il obtenait uniquement le composé B, lorsque R = H. Les 80 % de A notés lorsque R = H pourraient provenir d'une isomérisation au contact de la phase stationnaire. Nous n'avons pu préciser si les valeurs de A et B trouvées lorsque R = (H, CH₃) correspondaient à un équilibre du fait que ni A ni B n'ont été isolés purs. Comme nous recherchions essentiellement à préparer les alcools saturés, nous ne nous sommes pas attachés à vérifier ce point, mais nous tenons à signaler la possibilité de cette isomérisation dans nos préparations.

L'hydrogénation catalytique du diphényl indényl-1 carbinol conduit quantitativement au diphényl indanyl-1 carbinol (F. 88°), identifié à partir de son analyse et de son spectre R.M.N. reproduit dans le tableau X.

TABLEAU X. -

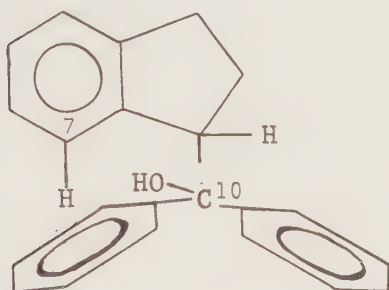
	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
C ₆ H ₄		Massif	6,3 à 7,2	14
H _X		Triplet	4,56	1
H _α		Multiplet	2,80	2
H _β		Multiplet	2,08	2
JH _X - H _β = 7,5 cps				

Les protons α et β indaniques donnent toujours un spectre complexe difficile à interpréter, entre 2 et 3.10⁻⁶. Le proton tertiaire donne un triplet comme dans le cas des autres carbinols et les protons aromatiques, un massif très étalé de 6,3 à 7,2.10⁻⁶.

L'examen du spectre I.R. révèle la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire du type OH ... π : ν_{OH} en cm⁻¹ : libre 3638, intramoléculaire 3605, intermoléculaire 3551.

Il est intéressant de noter que dans le spectre R.M.N., l'un des protons aromatiques se différencie nettement des autres en apparaissant à un champ bien plus élevé ($6,3 \cdot 10^{-6}$).

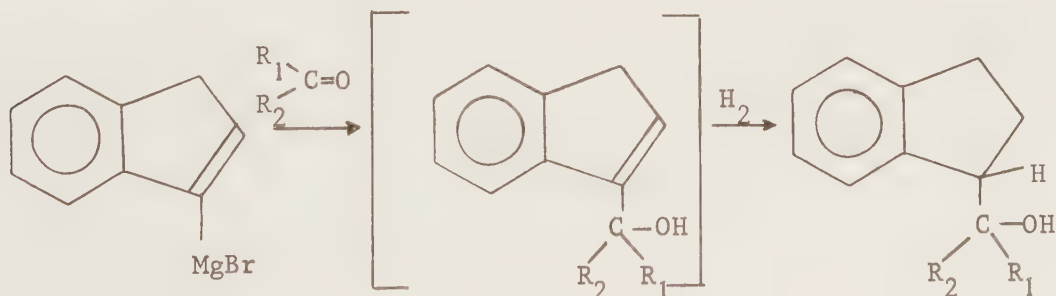
Ce déplacement s'explique par la géométrie même de la molécule. La construction du modèle moléculaire de ce carbinol mon-



tre que le proton en 7 est situé au-dessus du plan d'un des phényles substituants comme le représente le schéma. Il en résulte pour ce proton un déplacement vers les champs forts (⁵⁸). Des déplacements de cet ordre, vers les champs forts, ont été observés dans d'autres cas, mais pour d'autres causes (^{59 60}), telles que la présence d'un groupement méthoxy, d'un azote ou d'une double liaison.

II-3. - *Obtention des carbinols différemment substitués.* -

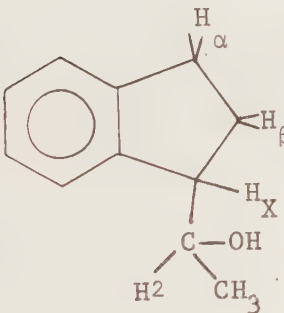
Ces alcools ont été préparés selon la voie de synthèse qui consiste à faire réagir sur le dérivé carbonyle convenable, le bromure d'indényle magnésium :



Nous n'avons pas cherché à isoler les indényl carbinols intermédiaires qui se décomposent souvent à la distillation (40). Précisons que d'après les résultats observés dans le paragraphe précédent, il peut s'agir des indényl-1 ou des indényl-3 carbinols. Comme ces deux composés donnent par hydrogénation le même alcool, nous avons directement hydrogéné sur palladium, les produits de la réaction.

C'est ainsi qu'en faisant réagir l'aldéhyde éthylique, nous avons obtenu le méthyl indanyl-1 carbinol. L'analyse élémentaire correspond à la formule brute de ce composé dont nous reproduisons dans le tableau ci-dessous le spectre R.M.N.

TABLEAU XI. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₄	Massif	7,20	4
	H _α	Multiplet	2,95	2
	H _β	Multiplet	2,10	2
	H _X	Triplet	3,90	1
	H ²	Multiplet	3,2	1
	CH ₃	Doublet	1,15	3

Les 4 protons aromatiques donnent un massif à $7,20 \cdot 10^{-6}$ tandis que les protons α et β indaniques donnent, du fait de leur non équivalence, un système complexe qui correspond à 4 protons. Le proton H_X apparaît comme un triplet, le proton H², dont le signal est démultiplié par H_X et par CH₃, apparaît sous forme d'un massif.

Nous avons ensuite obtenu respectivement les phényl, phényl méthyl et phényl éthyl indanyl carbinols, en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque, la phényl méthyl cétone et la phényl éthyl cétone sur le bromure d'indényl magnésium.

Ces trois composés, dont les deux premiers sont cristallisés, ont des formules brutes en accord avec leurs analyses élémentaires. Nous donnons ci-après leurs spectres R.M.N. que nous analyserons en détail par la suite.

TABLEAU XII. -

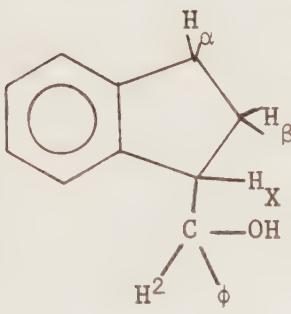
	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité
	Phényle	Massif peu étalé 7,5	9
	H _α	Triplet apparent 2,70	2
	H _β	Multiplet 1,80	2
	H _X	Multiplet 3,50	1
	H ¹	Doublet mal résolu 4,65	1
JH ² - H ¹ = 7 cps			

TABLEAU XIII. -

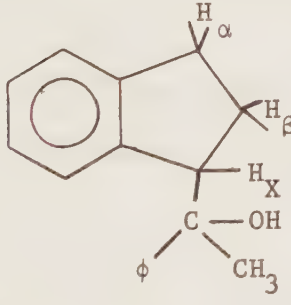
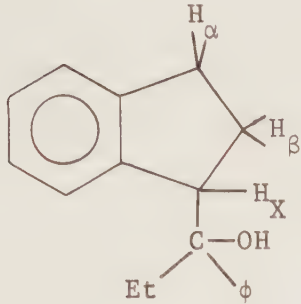
	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité
	Phényle	Massif large 6,5 à 7,3	9
	H _α	Triplet apparent 2,65	2
	H _β	Multiplet 2,12	2
	H _X	Triplet 3,7	1
	CH ₃	Singulet 1,50	3
JH _X - H _β = 2 cps			

TABLEAU XIV. -

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité
	Phényle	Massif étroit 7,0 à 7,4	9
H _α	Multiplet	2,62	2
H _β	Multiplet	2,0	2
H _X	Triplet	3,65	1
CH ₂	Massif	2	2
CH ₃	Triplet	0,70	3
JCH ₂ - CH ₃ = 7 cps			

Dans ces trois cas, les protons α indaniques ainsi que le proton tertiaire du cycle donnent des signaux détriplés qui ne doivent être considérés que comme faisant partie de systèmes beaucoup plus complexes. Nous avons vu en effet que dans le cycle indanique les protons α , comme les protons β , ne doivent pas être équivalents, il en résulte des types de spectres difficiles à analyser vu les moyens dont nous disposions.

Notons cependant que :

- pour le phényl éthyl indanyl carbinol (tableau XIV), le méthyle apparaît comme un triplet à $0,70 \cdot 10^{-6}$ et les protons du méthylène comme un massif à $2 \cdot 10^{-6}$;
- pour le phényl méthyl indanyl carbinol (Tableau XIII), le méthyle donne un singulet à $1,50 \cdot 10^{-6}$;
- pour le phényl indanyl carbinol (tableau XII), le proton tertiaire de la chaîne latérale se présente sous forme d'un doublet à $4,65 \cdot 10^{-6}$.

Ce qui néanmoins est remarquable dans ces trois spectres, c'est la partie représentée page 55 et concernant les protons aromatiques. On sait, d'après l'étude effectuée précédemment avec le diphényl indanyl carbinol, que la présence d'un phényle directement situé au-dessous de la partie aromatique du noyau indanique, déplace le signal du proton en 7 vers les champs forts jusqu'à $6,5.10^{-6}$.

L'examen des spectres R.M.N. montre que pour le phényl méthyl indanyl carbinol, le groupement phényle est dans une position identique à celle notée pour l'alcool précédent, car le proton H_7 est déplacé vers les champs forts d'une valeur voisine à celle observée dans le cas de ce dernier.

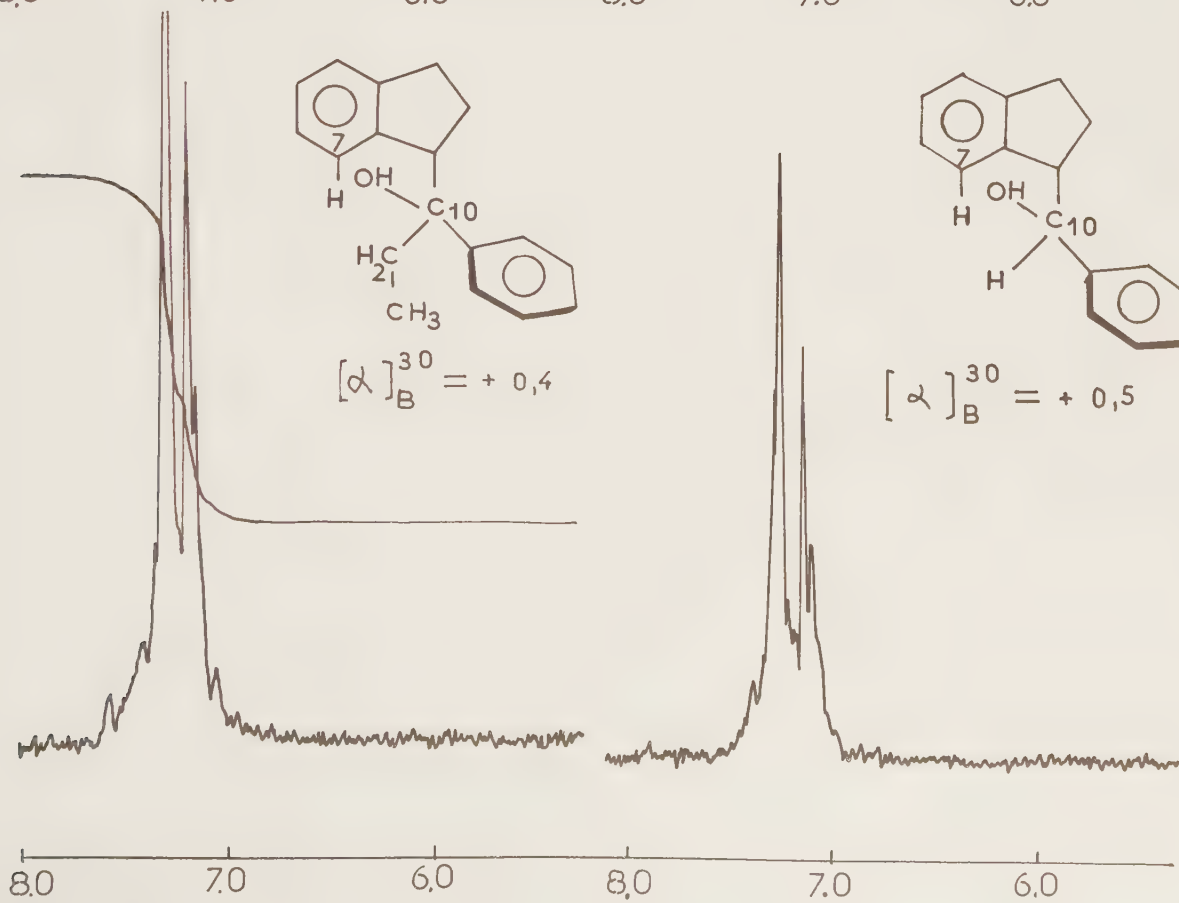
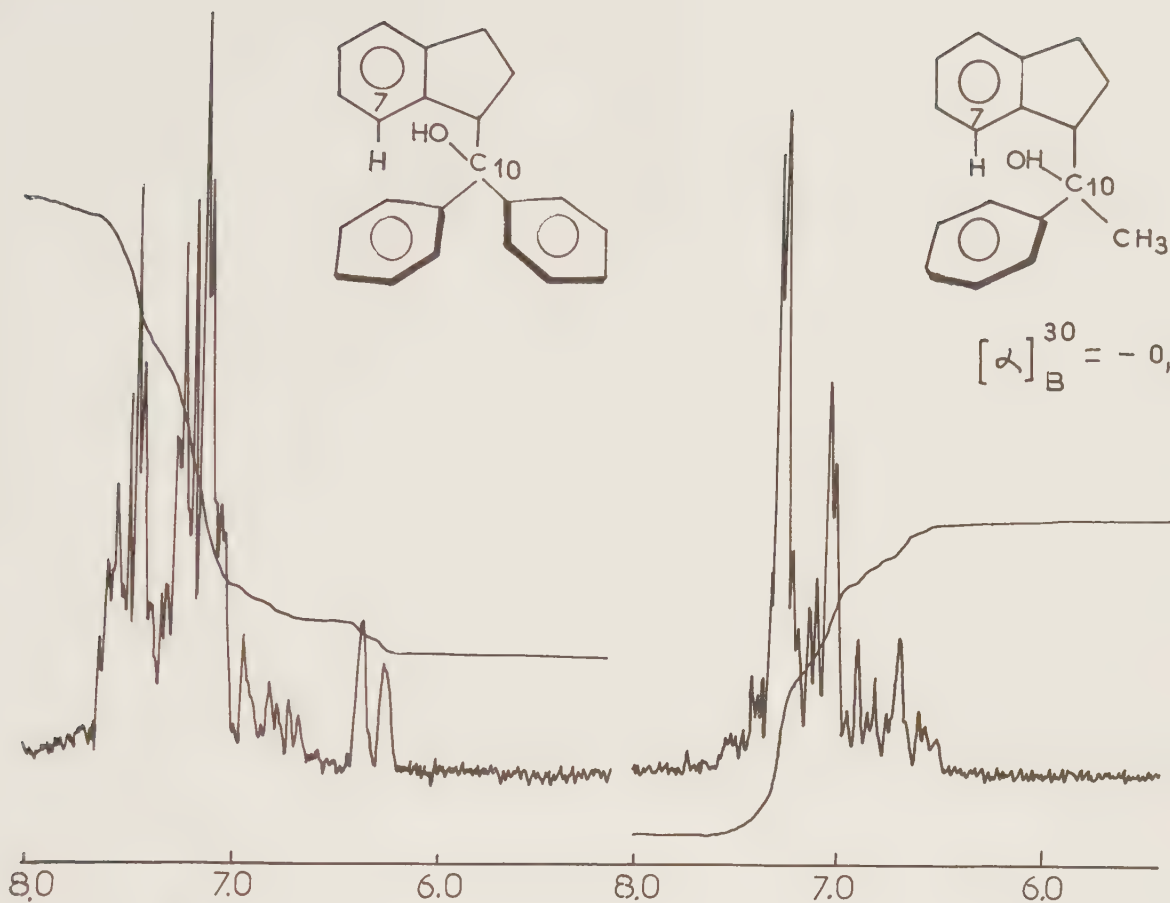
Ce résultat, joint au fait qu'il existe une liaison intranucléaire entre l'hydroxyle et le noyau aromatique de l'indane permet de préciser que la configuration de cet alcool doit être celle représentée sur le schéma de la page 55.

En ce qui concerne le phényl indanyl et le phényl éthyl indanyl carbinol, nous avons déjà noté la présence de la liaison $OH \dots \pi$.

Les spectres R.M.N. montrent que pour ces deux alcools, le groupement phényle n'est plus situé au-dessous du noyau aromatique de l'indane. En effet, le proton H_7 n'émerge plus du massif des protons aromatiques et l'aspect de ce dernier est différent de celui observé pour le diphényl indanyl carbinol et le phényl méthyl indanyl carbinol.

Ceci indiquerait donc que la configuration de ces alcools est celle représentée sur la page 55. Si cette interprétation est exacte, on est conduit à admettre qu'on a formé dans ces synthèses un seul des diastéréoisomères de chacun des alcools considérés.

Contre toute attente, la mesure du pouvoir optique rotatoire indique l'existence d'une rotation faible, mais significative : pour le phényl



éthyl indanyl-1 carbinol $(\alpha)_{30}^B = + 0,5^\circ$, pour le phényl indanyl-1 carbinol $(\alpha)_{30}^B = + 0,4^\circ$, enfin pour le phényl méthyl indanyl-1 carbinol $(\alpha)_{30}^B = - 0,5^\circ$.

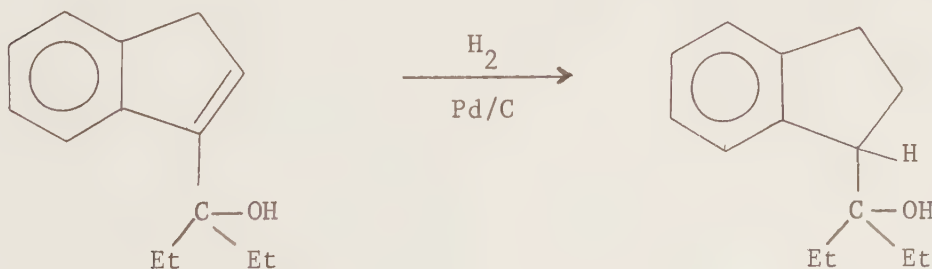
Compte tenu de ce que nous avons déjà précisé à propos de la configuration de l'atome de carbone C_{10} , ce dernier aurait une configuration S(-), pour les deux autres alcools, elle serait R(+).

La formation de diastéréoisomères optiquement actifs au cours de la synthèse des indanyl-1 carbinols n'a pas été sans nous surprendre. Soulignons à ce sujet que nous avons vérifié l'inactivité optique des réactifs et des solvants utilisés dans ces réactions.

L'action sur la lumière polarisée des indanyl-1 carbinols étudiés, peut provenir des deux atomes asymétriques de ces molécules : l'atome indanique C_1 et l'atome extranucléaire que nous avons précédemment numéroté C_{10} .

L'asymétrie au niveau du carbone 1 est créée, soit lors d'une migration de la double liaison endocyclique au cours de la réaction marnésienne, soit lors de l'hydrogénation de l'indényl carbinol par le palladium sur charbon. Seul, le deuxième processus pourrait conduire à une synthèse asymétrique. Toutefois, pour induire de telles réactions, le palladium doit avoir un support particulier et bien défini : soit des fibres de soie, soit un quartz "d" ou "l" (⁴⁴).

Nous avons vérifié que le diéthyl indanyl carbinol, obtenu également par hydrogénation de l'indényl carbinol correspondant, ne pré-



sentait aucune activité optique. Ceci semble donc nous permettre d'écarter l'hypothèse de la synthèse asymétrique lors de l'hydrogénation.

Remarquons de plus, que D. GAGNAIRE et D. BATTAIL (⁴⁵) ont montré que, dans des séries de composés analogues aux nôtres, l'activité optique due à l'asymétrie du carbone en C₁ est élevée. Ce fait va à l'encontre des rotations que nous avons mesurées.

L'asymétrie peut être produite sur le carbone C₁₀ lors de l'addition du bromure d'indényle magnésium sur la phényl alcoyl cétone.

La formation préférentielle de l'un des diastéréoisomères par rapport à l'autre est assez difficile à interpréter pour l'instant. A notre connaissance, la littérature ne donne des exemples de synthèses asymétriques de ce type, qu'à la condition d'avoir au départ en présence des produits actifs, ou tout au moins un solvant actif (^{51 52 53}). En effet, on sait que tout centre d'asymétrie préexistant dans une structure exerce une influence plus ou moins nette lors de la création d'un deuxième centre (⁵⁴). Mais, dans notre cas, nous faisons réagir des substrats inactifs dans un solvant inactif et nous parvenons néanmoins à des alcools dont l'activité optique est en accord avec leur structure déterminée par R.M.N. Ce type de réactions qui se rapprocherait donc des attaques orientées par les enzymes (⁵⁶) mérite d'être étudié, et son mécanisme confirmé. Une étude en ce sens vient d'être mise en cours au laboratoire.

Ainsi donc, les synthèses que nous avons utilisées nous ont permis d'obtenir les indanyl carbinols IV désirés. Nous avons pu préciser leur structure ; ceci nous a conduit à déceler dans certains cas, l'existence d'une synthèse asymétrique qui doit être approfondie.

CHAPITRE III

*REACTIONS D'ELIMINATION REALISEES A PARTIR DES INDANYL-1 CARBINOLS
ET DES INDANYL-1 CHLOROMETHANES*

REACTIONS D'ELIMINATION REALISEES A PARTIR DES INDANYL-1 CARBINOLS
ET DES INDANYL-1 CHLOROMETHANES

III-1. - *Déshydratation des indanyl-1 carbinols.* -

La déshydratation est la méthode classique qu'utilisent divers auteurs (68 69 70) pour obtenir des oléfines à partir des alcools et la diversité des procédés utilisables permet d'adapter le catalyseur au type de substrat mis en jeu.

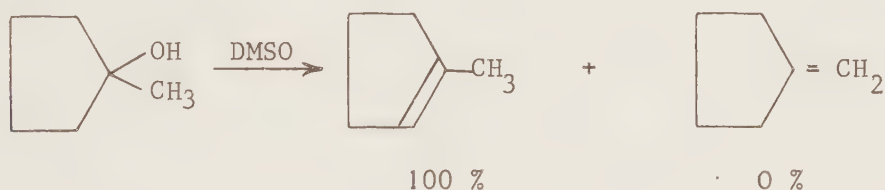
Bien souvent même, la nature du catalyseur employé influe sur le cours de la réaction. C'est ainsi que, J.E. DUBOIS (71) dans son étude sur la déshydratation de β -cétols, note que les catalyseurs alcalins produisent une décétolisation et régénèrent la cétone de formation. Cette réaction peut aussi bien se produire avec des catalyseurs acides ou neutres, mais en proportions moins élevées. Dans ces derniers cas, en utilisant l'iode, l'acide oxalique (72) ou l'acide p-toluène sulfonique, il parvient à la cétone éthylénique.

Plus récemment, H. CHRISTOL et R. VANEL (⁷³) ont noté que le pourcent des oléfines recueillies dans la déshydratation du méthyl-6 spiro (4,5) décanol-6, dépendait de l'agent déshydratant utilisé. C'est ainsi que par action de KHSO_4 , POCl_3 ou I_2 , ces auteurs recueillent 51, 23 ou 12 % de méthylène-6 spiro (4,5) décane par exemple.

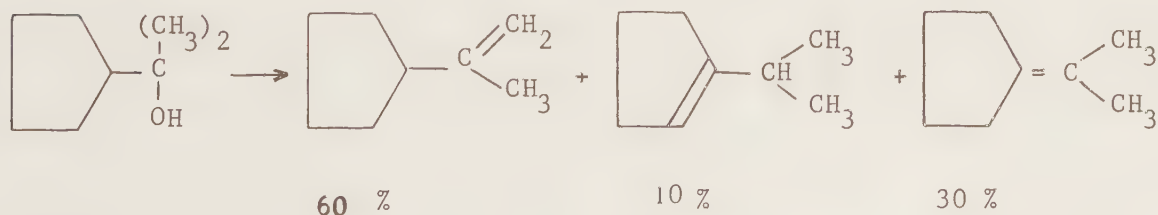
L'emploi de catalyseurs acides est d'ailleurs fréquent : PO_4H_3 (⁷⁴), H_2SO_4 (⁷⁵), HKS_4 (⁷⁶ ⁷⁷). On rencontre aussi dans la littérature de nombreux exemples de déshydratation en phase vapeur sur ThO_2 (⁷⁸ ⁷⁹) ou Al_2O_3 (⁸⁰).

Pour notre part, nous avons évité ce dernier procédé par crainte d'une dégradation des alcools qui risquent, à température élevée, de redonner les produits de formation.

Le diméthylsulfoxyde a été aussi utilisé récemment par V.J. TRAYNELYS (⁸¹ ⁸²) comme agent déshydratant. Cependant, à partir du méthyl cyclopentanol, cet auteur n'obtenait que le méthyl cyclopentène.



Par contre, A. KAZANSKII (⁸³) est parvenu à isoler une quantité assez importante (30 %) d'isopropylidène cyclopentane en déshydratant le diméthyl cyclopentyl carbinol par l'acide sulfurique.

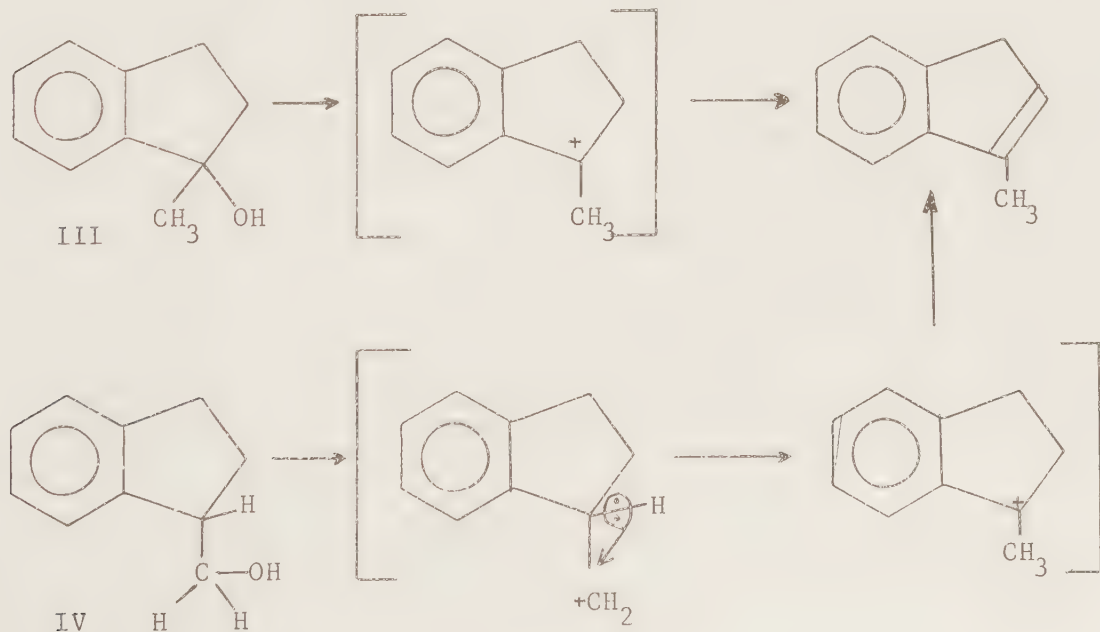


Nous avons pensé qu'avec les alcools indaniques précédemment préparés, il serait possible à partir de cette méthode, d'isoler les oléfines désirées.

Toutes nos déshydratations ont été effectuées en milieu alcoolique par action d'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré. Nous avons ensuite, selon les résultats ainsi obtenus, essayé d'autres procédés de déshydratation. Ils seront décrits à propos des composés correspondants.

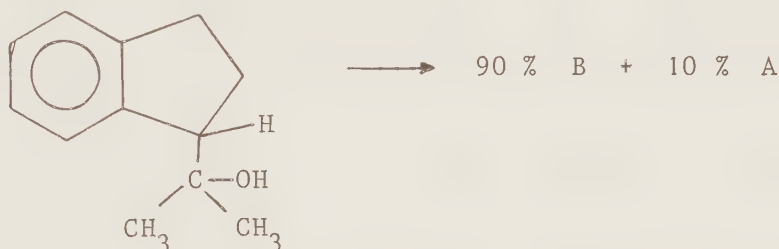
L'indanyl-1 carbinol, traité par l'acide chlorhydrique concentré, conduit à un carbure identifié par son analyse élémentaire et son spectre R.M.N. identique à celui décrit page 17 : il s'agit du méthyl-3 indène.

Il est à noter que la déshydratation de deux alcools différents, de type III et IV, nous conduit au même carbure. On doit donc penser que les étapes intermédiaires dans les deux réactions sont les mêmes. Il y aurait isomérisation du carbocation préalablement formé. Il est à remarquer qu'ici aucune extension de cycle ne se produit, seul un déplacement de l'hydrogène en 3 intervient.



Nous verrons par la suite qu'il en est de même avec d'autres composés et que l'extension de cycle, pourtant possible, ne s'effectue pas contrairement à ce qui a été observé par ailleurs avec d'autres dérivés indaniques (^{45, 7}).

Avec le diméthyl indanyl-1 carbinol, nous avons obtenu un mélange d'isomères comme le prouve l'analyse élémentaire et formé de 90 % d'un composé B et 10 % de son isomère A (ces pourcentages ont été déterminés par C.P.V. avec une colonne SE 30).



L'identification des deux isomères a été effectuée à partir du spectre du mélange reproduit page 76. On retrouve en effet dans ce spectre, celui de l'isopropyl-3 indène déjà donné page 26, ce qui permet d'identifier le produit B avec ce carbure.

Nous pensons pouvoir attribuer au produit A, la structure de l'isopropyl-1 indène. En effet, on note dans le spectre du mélange à 1.10^{-6} la présence de deux groupements méthyles dédoublés ($J = 6,5$ cps). Leur position, à des champs plus élevés que ceux observés pour les méthyles de l'isopropyl-3 indène, confirme que ces groupements appartiennent à un indène substitué en 1. Pour cet isomère, les protons indéniques donneraient des signaux dans la région où apparaissent les phényles. On observe également la présence d'un multiplet à $3,6.10^{-6}$ qui est attribué au proton tertiaire du cycle. De plus, ce spectre est voisin de celui décrit par BERGSON et A.M. WEIDLER (⁸⁴) pour le méthyl-3 isopropyl-1 indène.

La quantité d'isomère A et B, calculée à partir de la courbe d'intégration du spectre R.M.N. est en accord avec celle trouvée en chromatographie.

La formation de deux isomères peut trouver à priori deux interprétations. On peut supposer tout d'abord qu'une isomérisation de la double liaison dans le cycle indénique interviendrait. Une telle éventualité est à rejeter. En effet, elle ne se produit absolument pas dans le cas de la déshydratation de l'indanyl-1 carbinol ; de plus, on a vu dans le premier chapitre qu'une telle isomérisation, en milieu acide, n'existe pas.

Par contre, la possibilité d'une isomérisation de l'ion carbonium formé par élimination de l'hydroxyle et qui conduirait aux ions carbonium indaniques stabilisés par le noyau aromatique serait plus vraisemblable.

Cette interprétation est en partie confirmée par la déshydratation sulfurique effectuée par B.A. KAZANSKII (⁸³) à propos de l'isopropyl cyclopentyl carbinol et dont nous avons déjà, page 60, indiqué les résultats. D'après les éthyléniques obtenus par cet auteur, il apparaît que deux carbocations ont dû se former :



10 %
V

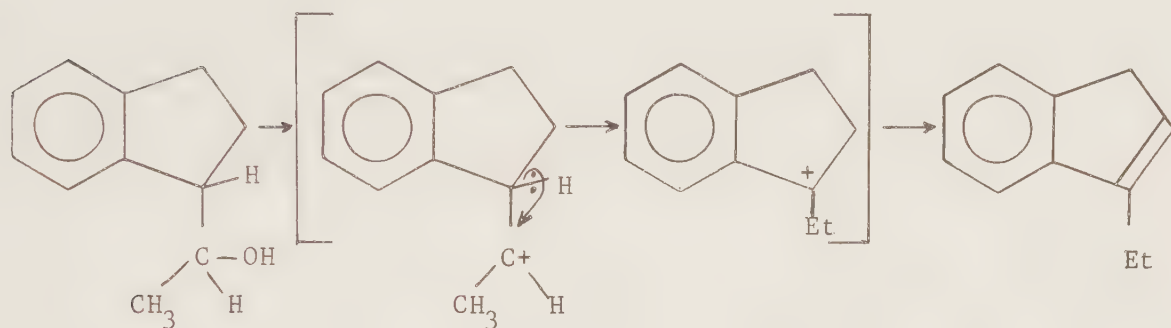


90 %
VI

Or, l'alcool que nous avons déshydraté et qui ne diffère du cyclopentyl carbinol que par la présence d'un phényle, n'a conduit à aucun carbonium de type VI. C'est donc bien à la présence du noyau aromatique que l'on peut attribuer ici la formation et la stabilisation d'un carbocation de type V.

La déshydratation du méthyl indanyl carbinol a été effectuée, soit par distillation sous vide faible, soit par action d'acide sulfurique concentré en milieu alcoolique à reflux. Les deux procédés nous ont permis de recueillir un carbure dont l'analyse élémentaire confirme

la formule brute $C_{11}H_{12}$. Le spectre R.M.N., strictement semblable à celui décrit page 20, permet d'identifier l'éthyl-3 indène. Ici encore, une isomérisation du carbonium formé, en carbocation indanique plus stable peut être envisagée.

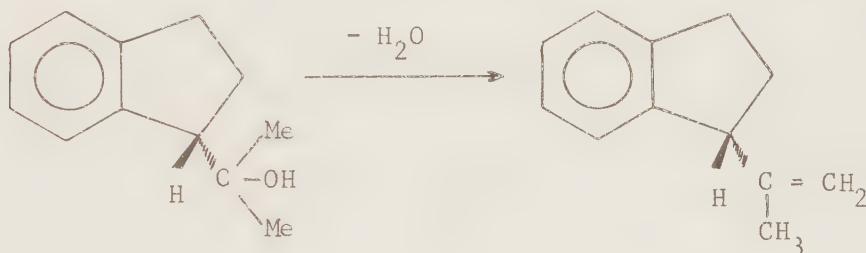


Le diéthyl indanyl-1 carbinol donne par déshydratation en présence d'acide sulfurique, selon les conditions précisées précédemment, un carbure éthylénique ($Eb_{20} : 142^\circ$), l'analyse élémentaire de ce composé est en accord avec celle d'un carbure résultant de la déshydratation de l'alcool envisagé. Mais le spectre R.M.N., reporté page 77 et détaillé ci-après ne correspond pas à la structure du pentylidène-3 indane, car celle-ci ne permet pas d'interpréter les signaux à $5,4$ et 4.10^{-6} .

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.	Intensité
	C_6H_4	Massif 7,15	4
	H_f	Quartet 5,40	1
	H_e	2 triplets 4,00	1
	H_β	Multiplet 2,10	2
	H_α	Multiplet 2,90	2
	CH_3	1,65	3
	C_2H_5	0,9 et 1,7	3

On peut également remarquer que les structures qui comporteraient une double liaison dans le cycle indanique sont à exclure du seul fait qu'aucun proton indénique n'est trouvé dans le spectre entre 6 et 7.10^{-6} .

Par contre, si l'on se reporte à des résultats publiés récemment par D. GAGNAIRE et D. BATTAIL (⁴⁵), on peut noter que ces auteurs ont obtenu par déshydratation du diméthyl indanyl-1 carbinol R(+), l'isopropényl-1 indane S(+) qu'ils ont identifié par R.M.N. Le spectre de ce composé comprend quatre protons aromatiques à $7,05.10^{-6}$:

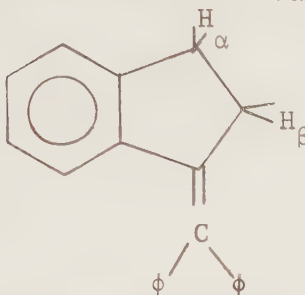


- un méthyle ($1,6.10^{-6}$) dédoublé par le proton voisin et faiblement couplé avec les protons vinyliques ;
- deux protons vinyliques à $4,8.10^{-6}$;
- et cinq autres protons répartis en trois groupes :
 - à $3,8.10^{-6}$ un proton tertiaire,
 - à $2,8.10^{-6}$ et à $2,1.10^{-6}$ deux autres groupes de protons.

Le spectre R.M.N. du produit que nous avons obtenu et décrit dans le tableau plus haut est analogue à celui donné par D. GAGNAIRE. Dans les conditions que nous avons utilisées, nous avons donc isolé 1'(indanyl-1')-3 pentène-2 et non le pentylidène-3 indane.

Le diphényl indanyl-1 carbinol, traité dans les conditions identiques à celles utilisées pour déshydrater les autres alcools déjà cités, conduit au benzhydrylidène-1 indane normalement attendu et déjà préparé par COURTOT (⁴⁰) et N. CAMPBELL (⁴²).

Le spectre R.M.N. est en parfait accord avec la structure proposée.

	Protons	Déplacement chimique en p.p.m.		Intensité
	C ₆ H ₅	Massif	7,8	14
	H _α , H _β	Singulet	2,9	4

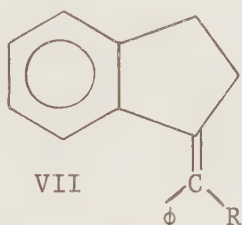
La présence d'un singulet pour les quatre protons indaniques est assez surprenante. L'absence de couplage entre ces protons a été notée à propos de l'acide indane-2 carboxylique (⁷) et a été alors interprétée comme une équivalence apparente. Les tentatives pour étaler le spectre en effectuant les mesures dans différents solvants n'ont donné aucun résultat. Nous ne pensons pas que la constante de couplage apparente $J = 0$ notée, soit la conséquence d'une déformation du cycle. En effet, ce dernier doit être dans un état proche de la coplanéité par suite de la présence de la double liaison exocyclique. Une meilleure résolution pourrait peut être apporter des renseignements supplémentaires à ce sujet.

Notons pour l'instant que la formation de la double liaison à l'extérieur du cycle justifie l'hypothèse que nous avons émise de la stabilisation du carbonium intermédiaire par la présence des groupes phényles.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par GRAHAM (¹⁵) lors de la préparation des alkylidène cyclobutanes. Ces auteurs constatent que le cyclobutyl diphenyl carbinol se déshydrate sans transposition pour fournir le benzhydrylidène cyclobutane. Par contre, le cyclobutyl carbinol conduit au cyclopentène.

Ils attribuent ceci au fait que les cations intermédiaires possèdent une charge exocyclique dans les composés phényles substitués, stabilisée par la présence du groupement phényle, alors que la charge est endocyclique dans le cas des alcoylidène cyclobutanes.

D'après les résultats de ces auteurs, et ceux que nous avons obtenus, on peut donc penser que seules les oléfines du type VII

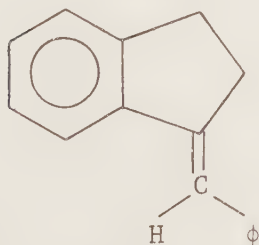


seront accessibles par déshydratation des carbinols juxtranucléaires correspondants.

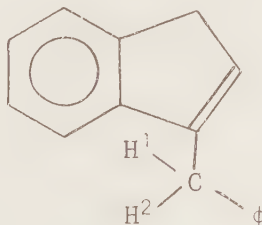
Le phényl indanyl carbinol préparé, page 51, n'a pu être déshydraté qu'en utilisant des conditions violentes. Le reflux alcoolique en présence d'acide chlorhydrique, la distillation sous vide faible, le reflux une nuit dans le diméthylsulfoxyde, n'ont eu sur cet alcool aucune action.

Le carbure n'a été obtenu que par distillation sous vide faible et en présence d'acide sulfurique concentré. De la sorte, on recueille un composé à qui l'analyse élémentaire attribue la formule brute $C_{16}H_{14}$. Le spectre I.R. présente une bande à 1600 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison.

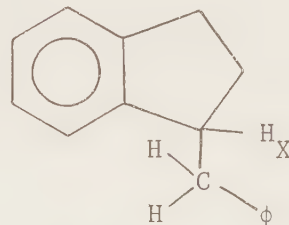
L'analyse du spectre R.M.N. permet d'identifier les isomères obtenus dans la déshydratation du phényl indanyl carbinol :



(C) 25 %



(B) 75 %



(A) 0 %

En effet, on doit d'abord rejeter toute structure de type A, car il n'apparaît dans le spectre aucun signal correspondant aux protons vinyliques. On ne trouve pas non plus un signal détripilé correspondant au proton tertiaire H_X .

Le pourcentage des deux autres formes possibles et existantes dans le mélange a été calculé à partir du signal du proton vinylique de B qui apparaît à $6.02.10^{-6}$.

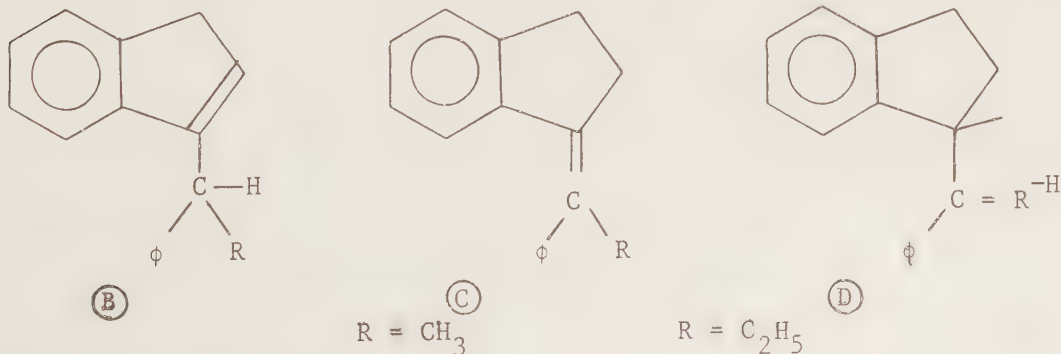
Dans cet isomère, les protons α -indaniques donnent un signal à $3.21.10^{-6}$ et les protons H^1 et H^2 un signal à $3.80.10^{-6}$. Pour le composé C, on retrouve le signal des quatre protons α -indaniques dans la proportion calculée à $2.98.10^{-6}$ et le proton éthylénique déplacé dans la région d'absorption des protons aromatiques.

Il apparaît qu'effectivement la présence d'un phényle substituant le C_{10} stabilise la formation du carbocation et permet ainsi l'obtention de la double liaison exocyclique.

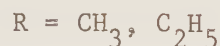
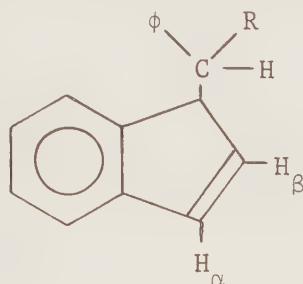
La déshydratation du phényl méthyl et du phényl éthyl indanyl carbinol a été effectuée par reflux dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique concentré.

Nous avons recueilli de la sorte un mélange d'isomères qu'il ne nous a pas été possible de définir à partir des spectres R.M.N.

Ces derniers nous ont seulement permis de déterminer que, dans un cas comme dans l'autre, les mélanges sont formés de B, C ou D.



Nous n'avons pu établir avec exactitude les proportions de chacun des isomères dans le mélange. Par contre, on peut affirmer qu'aucun carbure de type A ne se forme, car il n'apparaît sur le spectre aucun



signal qui proviendrait des protons éthyléniques α et β . Ceci est en accord avec l'hypothèse formulée plus haut d'une stabilisation par le phényle extranucléaire du carbocation intermédiaire.

L'ensemble de ces résultats, montre que la déshydratation des indanyl-1 carbinols n'est pas une méthode de préparation intéressante des dérivés éthyléniques recherchés. Comme nous le précisons, le passage par un carbocation susceptible de s'isomériser serait responsable du mélange isolé.

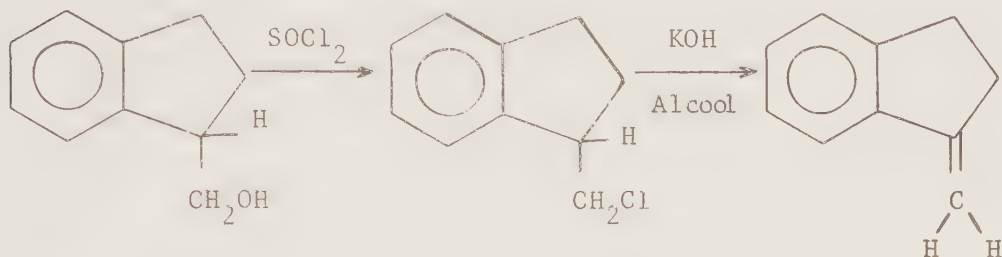
III-2. - Deshydrohalogénéation des indanyl-1 chlorométhanés. -

La deshydrohalogénéation des composés chlorés isolés des alcools précédents pouvait peut-être permettre d'atteindre les alcènes désirés. En effet, il est bien connu qu'en milieu fortement basique, le mécanisme de cette réaction est de type E_2 . Par cette voie, une isomérisation de l'alcène est donc moins probable.

Cette technique nous avait permis d'obtenir à partir du chloro-1 éthyl-1 indane un mélange d'éthyl-3 indène et d'éthylidène indane alors que la déshydratation de l'alcool correspondant ne donnait que l'éthyl-3 indène.

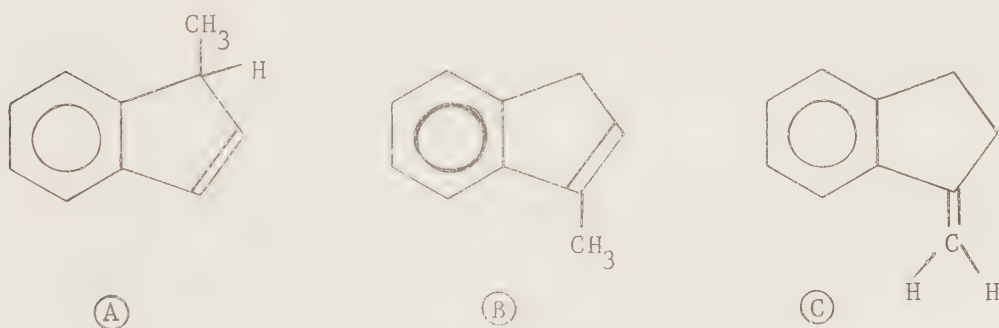
Nous avons alors préparé les dérivés chlorés, puis tenté d'obtenir les méthylène indanes diversement substitués à partir de différents indanyl carbinols.

GOODMAN (⁴⁶) avait isolé à partir de 1'indanyl-1 carbinol le chloro méthyl-1 indane, qui, par déshydrohalogénéation dans la potasse alcoolique donnait le méthylène indane.



Toutefois, cet auteur n'avait justifié la position de la double liaison que par spectrographie infrarouge et par la suite de réactions qu'il avait réalisée.

Nous avons repris cette méthode et vérifié que le spectre R.M.N. correspond bien à une structure possédant la double liaison à l'extérieur du cycle. En particulier, on n'observe aucun signal ni dans la région de $6 \text{ à } 7.10^{-6}$ correspondant à un proton indénique, ni vers 1.10^{-6} correspondant à la présence d'un groupement méthyle et résultant de l'une des formes A ou B.



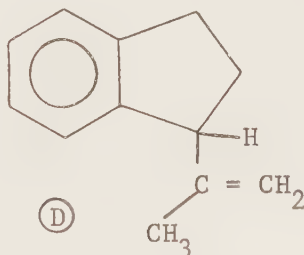
Par contre, on trouve centré à $5,2.10^{-6}$ un système AB ($J = 5 \text{ cps}$) dû aux deux protons éthyléniques de C ainsi que les quatre protons indaniques à $2,8.10^{-6}$.

Nous avons ensuite appliqué cette méthode au phényl indanyl-1 chlorométhane. Ce composé est obtenu par chloration du phényl indanyl-1 carbinol sous l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec.

La déshydrohalogénéation alcaline nous a ensuite conduit à un carbure de formule brute $C_{16}H_{14}$ identifié au moyen de la spectrographie R.M.N. comme étant le benzylidène-1 indane. En effet, on retrouve présent le spectre déjà noté pour ce produit lors de la déshydratation : les quatre protons indaniques à 3.10^{-6} et le signal du proton vinylique à $6,7.10^{-6}$. Par contre, on n'y retrouve plus les signaux correspondants aux protons de l'indényl-1 ou 3 phényl méthane.

On a enfin réalisé la chloration par $SOCl_2$ du diméthyl indanyl carbinol ; puis la déshydrohalogénéation alcaline du composé chloré obtenu. On isole de la sorte un carbure dont l'analyse élémentaire correspond à la formule brute $C_{12}H_{14}$.

L'examen du spectre R.M.N. montre qu'une structure du type D est à rejeter. Enfin, il n'y a dans le spectre aucun signal à $4,8.10^{-6}$



attribuable aux protons vinyliques, comme c'est le cas pour l'isopropyl-1 indane obtenu par D. GAGNAIRE et D. BATTAIL (⁴⁵). On trouve dans ce spectre :

- celui de l'isopropyl-3 indène déjà vu,

- un signal fin à $1,6.10^{-6}$ et qui correspond aux deux méthyles équivalents de l'isopropylidène-1 indane. Le calcul de la proportion des deux isomères à partir de la courbe d'intégration du spectre fait apparaître 60 % du composé à double liaison endocyclique.

Nous avons réuni dans le tableau suivant, les résultats obtenus par cette méthode avec les quatre chloro indanes cités.

On note que dans tous les cas, une partie importante du carbure à double liaison exocyclique a été formée.

Ceci est bien en accord avec le mécanisme bimoléculaire de cette réaction. On sait en effet qu'il s'agit là d'une trans élimination et qu'elle ne se produit que dans la mesure où l'halogène éliminé est trans par rapport à l'hydrogène partant. De plus, la labilité de ce proton favorise et oriente la réaction (⁸⁵).

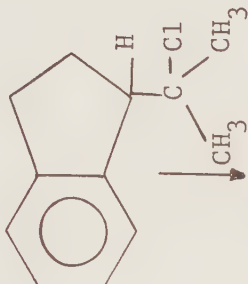
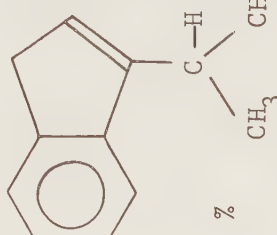
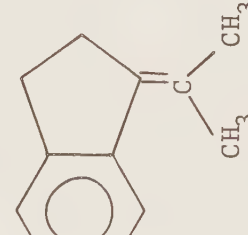
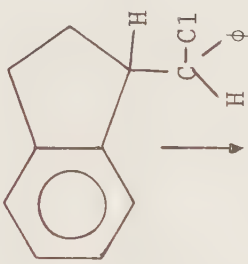
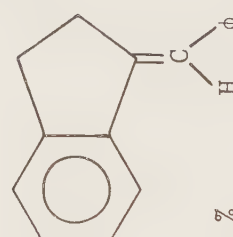
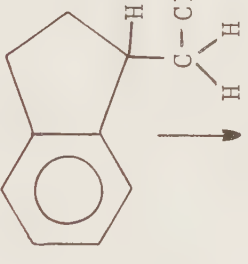
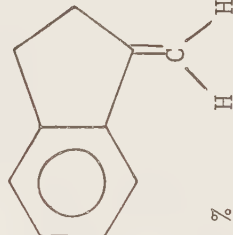
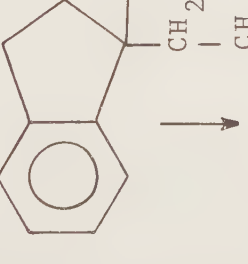
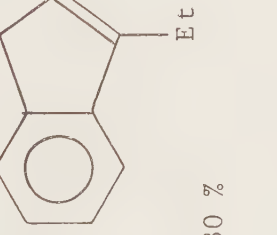
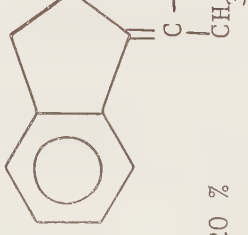
Il est donc normal, dans le premier cas, d'obtenir, selon le proton qui participe à l'élimination, deux isomères distincts.

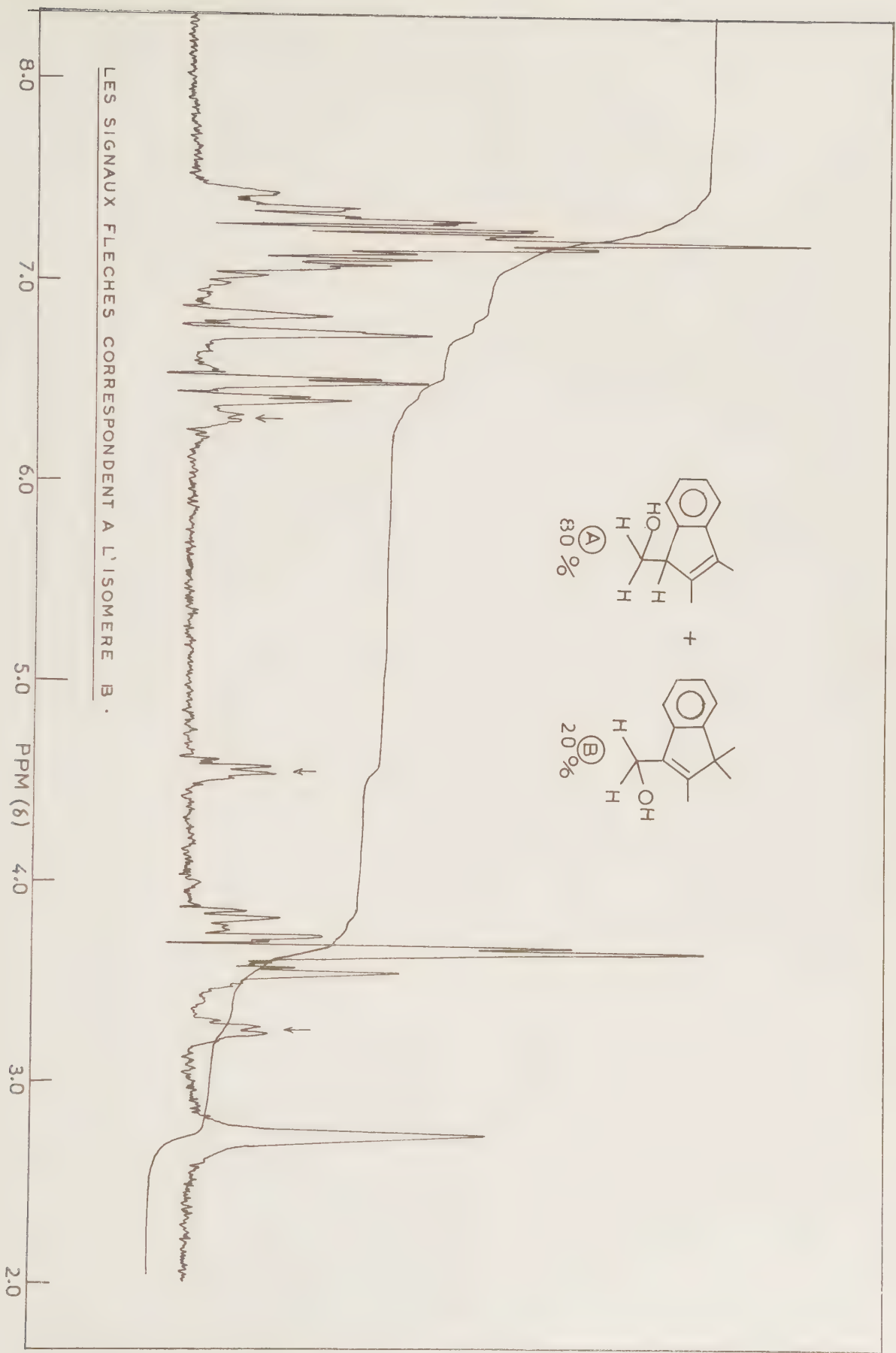
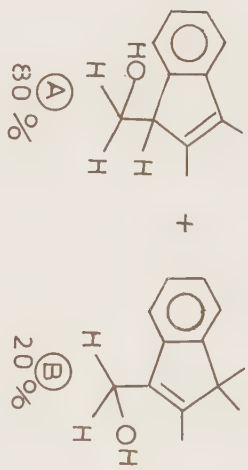
Dans le cas des deux composés suivants, l'existence d'un seul hydrogène pouvant se trouver en trans par rapport à l'atome de chlore, explique la formation d'un seul carbure.

On pouvait donc s'attendre dans le dernier cas à obtenir selon l'hydrogène trans éliminé, soit l'isopropylidène indane, soit l'isopropényl-1 indane. En fait, on a vu que ce dernier composé ne s'était absolument pas formé.

La présence de l'isopropyl-3 indène pourrait donc peut-être provenir de l'isomérisation de l'alcène au cours ou après la réaction.

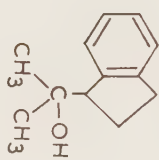
Il apparaît donc que les meilleurs rendements en composés éthyléniques à double liaison exocyclique sont obtenus à partir des chloro indanes ou des indanyl chlorométhanes correspondants.

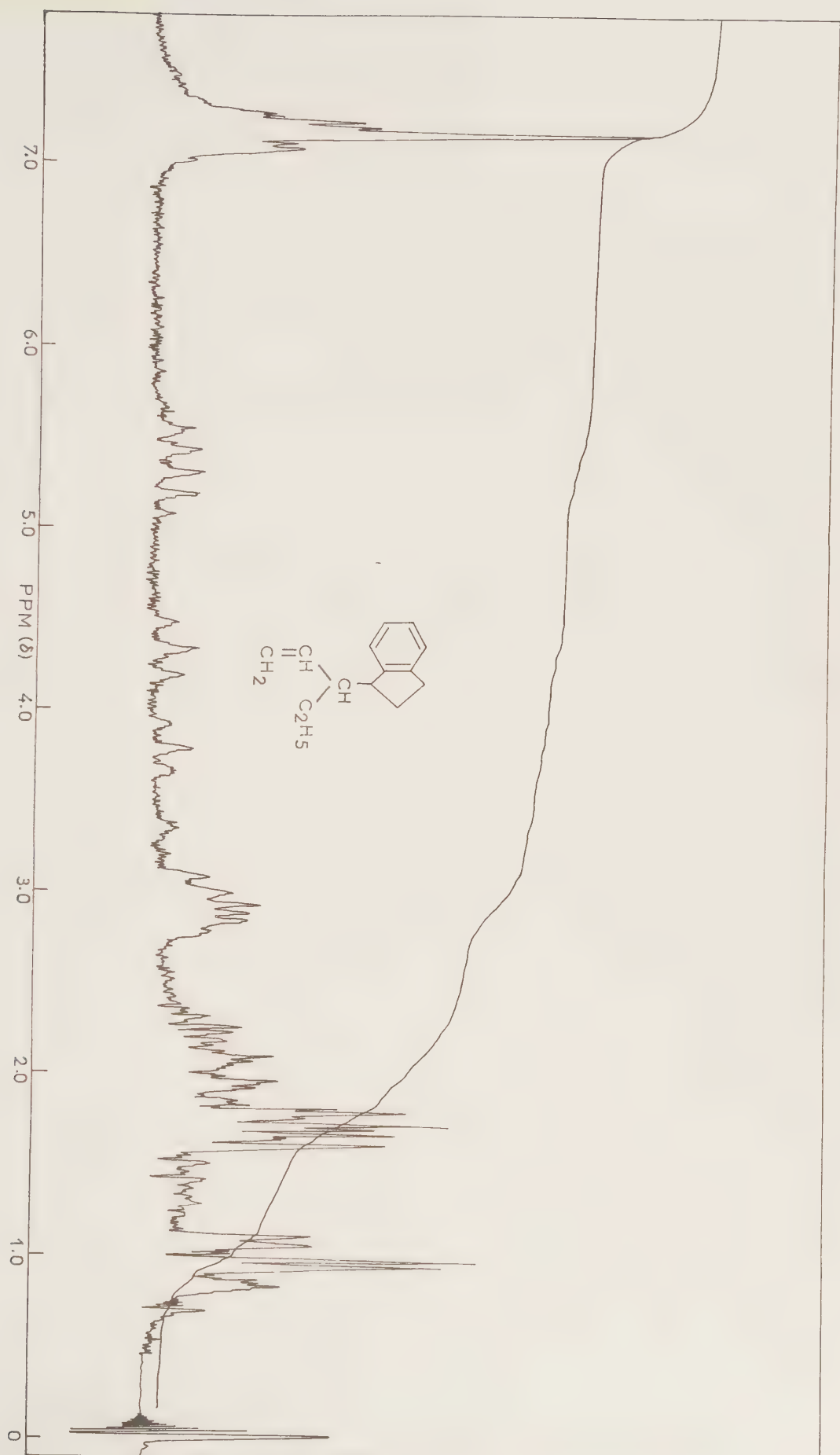
	 60 %  40 %
	 100 %
	 100 %
	 80 %  20 %

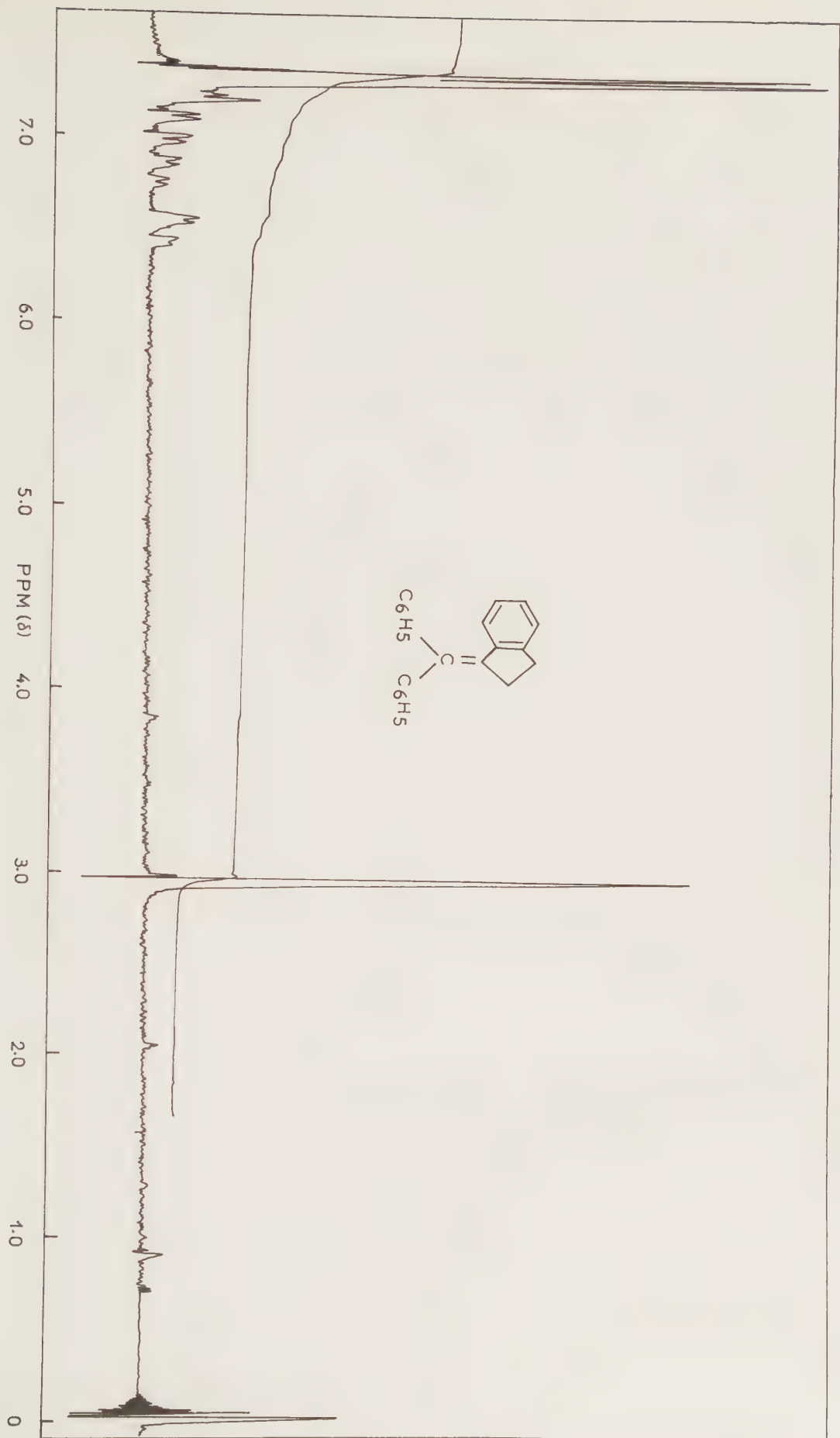


LES SIGNAUX FLECHES CORRESPONDENT A L'ISOMERE B .

Dehydration
de







PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES

Point de fusion :

Les points de fusion (F) non corrigés ont été déterminés en capillaires à l'aide de l'appareil du Dr. TOTTOLI.

Spectres U.V. :

Les spectres U.V. ont été enregistrés sur spectrophotomètre BECKMANN DK 2A.

Spectres I.R. :

Les spectres I.R. ont été effectués :

- soit sur spectrophotomètre LEITZ III G, en double faisceaux, dans le tétrachlorure de carbone. Les fréquences sont déterminées par rapport au spectre du polystyrène ;
- soit en ce qui concerne les vibrations - OH libre et liée intramoléculairement des alcools, dans la région de 3600 cm^{-1} , à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 221. Les concentrations sont de l'ordre de 0,005 M dans du tétrachlorure de carbone distillé sur P_2O_5 et conservé sur tamis moléculaire.

Spectres R.M.N. :

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés au laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de la Faculté des Sciences sur un appareil *VARIAN A 60*, en solution dans le deutérochloroforme et en utilisant le T.M.S. comme référence interne. Les glissements sont notés en p.p.m.

Chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) :

Les chromatographies C.P.V. ont été pris sur appareil *AEROGRAPH HY FI, modèle 600 C*, muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'azote.

Hydrogénation catalytique :

Les hydrogénations ont été réalisées en bombe, à 35°C, sous une pression de 3 Kg/cm² et en présence de Palladium sur charbon (5 %), le produit à hydrogéner étant dissous dans l'acétate d'éthyle.

- α -indanol :

L' α -indanone a été préparée par oxydation chromique du chloro-1 indane selon la méthode décrite dans *Organic Syntheses* (⁶¹).

L' α -indanol a été obtenu par réduction de 13,2 g (0,1 Mole) de cétone précédente au moyen de 7 g d'hydrure d'aluminium lithium dans l'éther. Après 1 heure de reflux, on décompose par l'acide chlorhydrique à 10 %. On extrait à l'éther et on purifie l' α -indanol par recristallisation dans l'éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant, rdt 72 %, F. 45° (Litt. (⁶²), F. éther de pétrole = 52°, F. méthanol aqueux 40°).

- Analyse C_9H_{10}	Calc. % C 80,56	H 7,51	O 11,93
	Tr. 80,30	7,41	11,71

- I.R. ν_{OH} libre à 3610 cm^{-1}

- R.M.N. : voir page 11

- Phényl-3 indène :

Ce carbure a été obtenu selon une méthode signalée par V. BRAUN (⁶³).

13,2 g d' α -indanone (0,1 mole) sont ajoutés à une solution étherée de bromure de phényl magnésium préparé à partir de 2,4 g de magnésium. Après 1 heure de léger reflux, on laisse agiter 2 heures à température ambiante. On décompose par l'acide chlorhydrique à 10 %, on extrait à l'éther et on distille sous 30 mm ($E_{b_{30}} = 125^\circ$).

Le produit obtenu est purifié par élution sur une colonne d'alumine (benzène 1/éther de pétrole 3). On vérifie par chromatographie en phase vapeur (colonne XF 1150, température 160°) n'avoir affaire qu'à un seul isomère dont la structure est confirmée par R.M.N. (page 12).

- Isopropyl-3 indène :

Ce carbure a été obtenu par déshydratation de deux alcools différents comme indiqué ci-après :

- Méthode A : Déshydratation de l'isopropyl-1 indanol-1 :

A une solution étherée de 0,1 mole de bromure d'isopropyl magnésium, on ajoute à froid la quantité stœchiométrique, soit 13,2 g d' α -indanone dilué dans l'éther selon la technique indiquée par D. PHILLIPS (18).

Après 2 heures de reflux, on décompose par l'acide chlorhydrique à 20 % et on extrait à l'éther. On recueille une huile ($E_b = 114^\circ$) dont l'analyse élémentaire correspond à celle d'un carbure éthylénique.

- Analyse $C_{12}H_{14}$	Calc. %	C 91,08	H 8,92
	Tr.	91,05	9,15

- R.M.N. : voir page 16

- Méthode B : Déshydratation du diméthyl indanyl carbinol :

La déshydratation de cet alcool a été réalisée selon la méthode de C. COURTOT (40) décrite page 89 à propos de l'indanyl-1 carbinol. Le carbure obtenu, purifié par élution à l'éther de pétrole sur une colonne d'alumine, est identifié par son spectre R.M.N. strictement semblable à celui du carbure obtenu dans la méthode A.

- Méthyl-3 indène :

Deux méthodes ci-dessous décrites, ont été utilisées.

- Méthode A : A partir du méthyl indanol :
- - - - -

13,2 g d' α -indanone (0,1 mole) sont ajoutés à froid à une solution étherée de bromure de méthyl magnésium préparée à partir de 2,4 g de magnésium. Après 1 heure de reflux, on décompose par l'acide chlorhydrique à 10 %. La dégradation de cet alcool, qui n'est pas isolé, se produit lors de la décomposition (¹⁹).

On obtient par distillation : ($E_b_3 = 82-85^\circ$), 5,3 g de carbure, rdt 41 %, identifié par voie R.M.N. (voir page 17).

- Analyse $C_{10}H_{10}$	Calc. %	C 92,96	H 7,74
	Tr.	92,39	7,91

- Méthode B : A partir de l'indanyl-1 carbinol :
- - - - -

7,4 g (0,05 mole) d'indanyl-1 carbinol préparé comme indiqué page 89, sont portés 10 minutes à reflux dans une solution alcoolique en présence de 2 ml d'acide chlorhydrique concentré.

Après extraction à l'éther de pétrole, on obtient 2,8 g (rdt 44 %) d'un liquide identifié à partir de son analyse élémentaire et de son spectre R.M.N., en tous points identiques à ceux du composé obtenu dans la méthode A.

- Ethyl-1 indanol :

A partir de 2,43 g (0,1 atome) de magnésium et de 11 g de bromure d'éthyle, on prépare une solution étherée de bromure d'éthyl magnésium à laquelle on ajoute lentement et à froid 13,2 g (0,1 mole) d' α -indanone. Après une heure de reflux et décomposition par une solution saturée de chlorure d'ammonium, le produit réactionnel est extrait à l'éther.

On évite la distillation qui conduirait à la déshydratation (⁶³). L'alcool obtenu est purifié par passage sur colonne d'alumine et identifié par voie spectroscopique :

- I.R. = ν_{OH} libre à 3584 cm^{-1}
 ν_{OH} lié intermol. 3401 cm^{-1}

Aucune bande correspondant à l' α -indanone de départ (1725 cm^{-1}) n'apparaît dans ce spectre.

- R.M.N. : voir page 19

- Ethyl-1 chloro-1 indane :

Ce composé a été préparé par agitation durant 1 heure, à température ambiante, de l'éthyl-1 indanol dans 100 ml d'acide chlorhydrique à 10 %.

Après extraction à l'éther de la phase organique, on obtient un produit jaune clair ($E_b_1 = 132^\circ$) caractérisé par son spectre I.R. dans lequel on note la disparition de la bande hydroxyle et l'apparition d'une bande à 782 cm^{-1} attribuable à la liaison C - Cl.

- Ethyl-3 indène :

Trois méthodes ont été utilisées pour préparer ce carbure.

- Méthode A : Déshydrohalogénéation de l'éthyl-1 chloro-1 indane :

Cette méthode est identique à celle utilisée par F. GOODMAN (⁴⁶) pour obtenir le méthylène indane : 7 g d'éthyl-1 chloro-1 indane (0,04 mole), 50 ml de méthanol, 2 ml d'eau et 11 g de potasse sont portés 1 heure à reflux. On extrait ensuite à l'éther de pétrole.

Par distillation ($E_b_1 = 100-103^\circ$), on recueille un liquide jaune qui est purifié par passage sur une colonne d'alumine (éther de pétrole 3/Benzène 1).

Le spectre R.M.N., détaillé page 21, permet de déduire que le carbure obtenu est en mélange avec l'éthylidène-1 indane.

- Méthode B : Déshydratation de l'éthyl-1 indanol :

Cette déshydratation a été réalisée par distillation de l'éthyl-1 indanol ($E_{b_{33}} = 150^\circ$). Le carbure ainsi obtenu, purifié par passage sur colonne d'alumine (éther de pétrole 3/Benzène 1) donne une seule tache par chromatographie en couche mince ($R_f = 0,9$, hexane 1/Benzène 1, support Kieselgel G). Le spectre I.R. est caractéristique d'un carbure et on note en particulier à 1603 cm^{-1} la bande $C = C$. Enfin l'analyse élémentaire lui fait attribuer la formule $C_{11}H_{12}$.

Le spectre R.M.N. (page 26) est en accord avec la formule de l'éthyl-3 indène.

- Méthode C : Déshydratation du méthyl-1 indanyl méthanol :

4 g (0,03 mole) de méthyl indanyl-1 carbinol, préparé page 91 sont déshydratés dans les conditions décrites, page 89 à propos de l'indanyl carbinol.

Après extraction à l'éther de pétrole, on recueille 2,5 g d'un carbure qui distille à $130-133^\circ$ sous 20 mm (rdt 58 %).

Ce carbure est identifié à l'éthyl-3 indène : il donne une seule tache en chromatographie en couche mince (hexane 1/benzène 1, support Kieselgel G) dont le $R_f = 0,9$, est le même que celui de l'éthyl-3 indène et son spectre R.M.N. est le même que celui du produit obtenu dans la méthode B.

- Acide indène carboxylique-3 :

Nous avons préparé cet acide à partir du dérivé métallique de l'indène selon la technique mise au point par CROMWELL (⁶⁴). On prépare d'abord le n-butyl lithium à partir de 6,9 g de lithium (1 atome/gr) et de 68,5 g de bromure de n-butyle (0,2 mole) dans 200 cc d'éther à - 15°C et sous atmosphère d'azote (⁶⁵). Après une agitation de 4 heures on ajoute 54 g (0,46 mole) d'indène fraîchement distillé. L'addition produit un reflux qui est poursuivi encore deux heures par chauffage. Le mélange réactionnel est ensuite jeté sur carboglace, puis, après hydrolyse on extrait à l'éther. La phase aqueuse est acidifiée pour régénérer l'acide qui est à nouveau extrait à l'éther. On obtient ainsi 46 g d'acide indène carboxylique-3 (rdt 65 %).

- Fusion : 159° (Litt. (⁴⁰) : 161°)

- Analyse C ₁₀ H ₈ O ₂	Calc. %	C 74,99	H 5,03	O 19,98
	Tr.	74,81	5,03	19,99

- I.R. : $\nu_{C=O}$: 1692 cm⁻¹

- U.V. : λ_{max}	224 mμ	ε 10.250
	λ_{max} 264 mμ	ε 3.890

- Acide indane carboxylique :

Cet acide est obtenu par hydrogénation catalytique de l'acide indène carboxylique-3 : 20 g d'acide insaturé (0,125 mole) sont dissous dans 150 ml d'acétate d'éthyle et hydrogénés selon la méthode décrite précédemment.

On recueille ainsi 18,5 g (0,115 mole) d'acide indane carboxylique qui cristallise à froid dans l'éther (F. 52°, Litt. (⁴⁰) : 59°) rdt 82 %.

- Analyse C ₁₀ H ₁₀ O ₂	Calculé %	C 74,05	H 6,22	O 19,73
	Tr.	73,88	6,16	19,75

- I.R. : $\nu_{C=O}$ déplacé à 1709 cm⁻¹ ($\Delta\nu$ = 17 cm⁻¹)

- U.V. : λ_{max} 265 m μ ϵ 970
 λ_{max} 272 m μ ϵ 1040
 - R.M.N. : voir page 34

- Ester méthylique de l'acide indène carboxylique-3 :

8 g d'acide (0,05 mole) sont traités par 150 ml de méthanol et 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après un reflux de 4 heures, la solution est décomposée par 200 ml de chlorure de sodium à 10 %. On extrait à l'éther. La solution étherée est lavée au carbonate de sodium, puis à l'eau et séchée.

Par distillation ($Eb_1 = 115-120^\circ$, Litt. ⁽⁴⁰⁾) $Eb_{24} = 164^\circ$)
on obtient 7 g (rdt 80 %) d'ester.

- Analyse $C_{11}H_{10}O_2$	Calculé %	C 75,84	H 5,79	O 18,37
	Tr.	76,01	5,71	18,93

- I.R. : $\nu_{C=O} = 1730 \text{ cm}^{-1}$
- R.M.N. : voir page 33

- Ester méthylique de l'acide indane-1 carboxylique :

Cet ester est préparé par hydrogénation catalytique de l'ester précédent selon la technique décrite dans les indications générales. On obtient à partir de 23 g d'ester insaturé, 22,5 g d'ester hydrogéné (rdt 100 %) $E_{b_{1.5}} = 118-120^{\circ}$.

Le spectre R.M.N., décrit page 35, est en accord avec la structure proposée.

- Indanyl-1 carbinol :

Cet alcool a été préparé par trois voies différentes.

- Méthode A : Réduction par l'hydrure d'aluminium et de

lithium de l'ester méthylique de l'acide indane carboxylique :

La méthode utilisée est celle décrite par D. BATAILL (⁴⁵), à la seule différence que l'on fait tomber la solution d'hydrure (2,5 g dans 50 ml d'éther anhydre) dans une solution étherée contenant 0,05 mole, soit 5,6 g d'ester méthylique. Après 1 heure de reflux, décomposition avec l'acide chlorhydrique à 10 % et extraction à l'éther, on recueille 2,6 g d'un liquide très clair (rdt = 35 %), $Eb_2 = 122^\circ - 125^\circ$, (Litt. (⁴⁰), $Eb_4 = 134^\circ$).

- Analyse $C_{10}H_{12}O$	Calculé %	C 81,04	H 8,16	O 10,80
	Tr.	80,72	8,10	11,11

- I.R. : ν_{OH} libre 3663 cm^{-1}
 ν_{OH} lié intermol. 3425 cm^{-1}

- R.M.N. : voir page 36

- Méthode B : Par réduction de l'acide indane carboxylique :

On ajoute lentement 5 g d'hydrure d'aluminium lithium en suspension dans l'éther, à une solution étherée de 9,7 g (0,06 mole) d'acide indane carboxylique selon la méthode indiquée par GOODMAN (⁴⁶). Le produit de réaction présente toutes les caractéristiques de l'indanyl-1 carbinol obtenu dans la méthode A.

- Méthode C : Hydrogénation de l'indényl méthanol :

L'hydrogénation catalytique de 2,4 g (0,16 mole) d'indényl-1 méthanol préparé comme indiqué page 90 conduit avec un rendement quantitatif à un liquide incolore ($Eb_1 = 90-95^\circ$) dont le spectre R.M.N. est rigoureusement le même que celui des composés obtenus par la méthode A ou B.

- Bromure d'indényl magnésium :

Le bromure d'indényl magnésium, utilisé dans les préparations des indényl carbinols, est préparé par réaction d'échange entre l'indène et le bromure d'éthyl magnésium selon la méthode décrite par C. COURTOT (⁴⁰) : 27,5 g de bromure d'éthyle (0,25 mole) sont lentement ajoutés à froid à 6 g de magnésium recouverts d'éther anhydre.

Quand tout le magnésium a disparu, on ajoute 29 g d'indène fraîchement distillé (0,25 mole) et 250 ml de toluène anhydre.

On chasse l'éther puis on laisse à reflux du toluène durant 12 heures.

Au bout de ce temps, on a une solution toluénique de bromure d'indényl magnésium qui sera utilisée directement dans les réactions ultérieures.

- Indényl-3 carbinol :

A une solution de bromure d'indényl magnésium préparée comme indiquée plus haut à partir de 6 g de magnésium, on ajoute lentement 0,5 mole de trioxy méthylène dissous dans 100 ml d'éther anhydre.

Après 2 heures de reflux, on décompose par une solution saturée de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther. L'éther et le toluène sont chassés. On recueille par distillation ($Eb_3 = 118^\circ$) un liquide jaune pale, purifié par passage sur colonne d'alumine (Benzène 2/Ether de pétrole 1, puis éther).

L'analyse élémentaire confirme que l'on a affaire à un composé de formule $C_{10}H_{10}O$.

- I.R. : ν_{OH} libre 3680 cm^{-1}
 ν_{OH} lié intramol. 3650 cm^{-1}

- R.M.N. : Le spectre R.M.N. détaillé à la page 43, montre que l'on est en présence des deux isomères : l'indényl-3 et l'indényl-1 carbinol.

- Méthyl indanyl-1 carbinol :

On prépare tout d'abord le méthyl indényl-1 carbinol en ajoutant 11 g (0,25 mole) d'aldéhyde éthylique à une solution toluénique de bromure d'indényl magnésium préparé, page 90, à partir de 6 g de magnésium.

Après 1 heure de reflux, décomposition par une solution de chlorure d'ammonium saturé et extraction à l'éther, on chasse les solvants et on hydrogène directement dans les conditions décrites page 81.

On recueille ainsi 8 g (rdt 20 %) de méthyl indanyl-1 carbinol, qui, après distillation ($Eb_2 = 115-117^\circ$) est encore purifié par passage sur colonne d'alumine (Benzène 2/Ether de pétrole 1, puis éther).

- Analyse $C_{11}H_{14}O$ Calculé % C 81,44 H 8,70 O 9,80
Tr. 81,72 8,12 9,91
- I.R. : ν_{OH} 3612 cm^{-1}
- R.M.N. : voir page 51

- Diméthyl indényl-1 carbinol :

On ajoute à froid 15,5 g (0,25 mole) d'acétone anhydre dilués dans 200 ml d'éther à une solution toluénique de bromure d'indényl magnésium préparé, comme indiqué page 90, à partir de 6 g de magnésium et de 29 g d'indène (0,25 mole).

Après 2 heures de reflux on décompose par le chlorure d'ammonium et on extrait à l'éther. On recueille à la distillation ($Eb_2 = 102^\circ$, Litt. (¹²), $Eb_8 = 125^\circ$) 11 g d'un liquide jaune que l'on purifie par passage sur colonne d'alumine (Ether de pétrole-Benzène), rdt 25 % par rapport à l'acétone de départ.

- Analyse $C_{12}H_{14}O$ Calculé % C 82,72 H 9,18 O 8,10
Tr. 82,07 9,92 8,25
- I.R. : ν_{OH} libre 3629 cm^{-1}
 ν_{OH} lié intermol. 3492 cm^{-1}

- R.M.N. : Le spectre détaillé page 45, montre que l'on est en présence des deux isomères, le diméthyl indényl-3 carbinol et le diméthyl indényl-1 carbinol.

- Diméthyl indanyl-1 carbinol :

Nous avons utilisé deux techniques différentes pour préparer cet alcool.

- Méthode A : A partir de l'ester méthylique de l'acide

indane carboxylique :

A une solution étherée de bromure de méthyl magnésium préparée à partir de 2,4 g (0,1 mole) de magnésium, on ajoute lentement et à froid 8,8 g (0,05 mole) d'ester méthylique dilué dans 50 ml d'éther.

L'addition achevée, le mélange réactionnel est porté 2 heures à reflux, puis décomposé par une solution de chlorure d'ammonium. La couche organique est extraite à l'éther, la solution étherée est lavée au chlorure de sodium.

Après distillation ($Eb_{1,5} = 103-105^\circ$, Litt. (⁴⁰) $Eb_{13} = 133^\circ$), on recueille un liquide incolore qui cristallise à froid (F. 14°).

- Analyse $C_{12}H_{16}O$	Calculé %	C 81,77	H 9,15	O 9,08
	Tr.	81,40	9,29	9,22

- I.R. : ν_{OH} libre	3635 cm^{-1}
$\nu_{OH} \dots \pi$	3609 cm^{-1}

- U.V. : λ_{max}	252 m μ	259 m μ	266 m μ	273 m μ
ϵ	520	690	1000	1090

- R.M.N. : Le spectre de résonance est en accord avec la structure proposée, page 36.

- Méthode B : Par hydrogénation des diméthyl indényl carbinols :

8,7 g (0,05 mole) de diméthyl indényl carbinol préparé comme indiqué plus haut sont hydrogénés toujours selon la même méthode avec un rendement quantitatif. On recueille par distillation, un liquide jaune ($E_{b_1} = 100^\circ$) que l'on purifie par passage sur colonne d'alumine (benzène 2/éther de pétrole 1, puis éther).

L'analyse élémentaire, les spectres I.R., U.V. et R.M.N. sont identiques à ceux donnés par l'alcool obtenu dans la méthode A, ce qui confirme l'identité de structure des deux composés.

- Diéthyl indényl-3 carbinol :

21,5 g de diéthyl cétone (0,25 mole) sont ajoutées à froid à une solution de bromure d'indényl préparé, page 90, à partir de 6 g de magnésium et de 29 g d'indène.

Après 2 heures de reflux et décomposition par une solution de chlorure d'ammonium, on extrait à l'éther. On obtient par distillation ($E_{b_2} = 132^\circ$, Litt. (^{40}), $E_{b_{14}} = 154^\circ$), 15 g d'un seul isomère dont les caractéristiques correspondent à celles du produit attendu (rdt 30 %).

- I.R. : $\nu_{OH} \quad 3655 \text{ cm}^{-1}$

- U.V. : λ_{max}	223 m μ	250 m μ
ϵ	5140	6580

- R.M.N. : Le spectre de résonance, page 46, confirme la structure du produit.

- Diéthyl indanyl-1 carbinol :

Nous donnons ci-après les deux méthodes utilisées pour l'obtention de cet alcool.

- Méthode A : A partir de l'ester méthylique de l'acide

indane-1 carboxylique :

On ajoute à froid 8,8 g (0,05 mole) d'ester méthylique à une solution étherée de 0,1 mole de bromure d'éthyl magnésium. Après un reflux de 2 heures, on décompose par le chlorure d'ammonium et on extrait à l'éther.

On obtient de la sorte 8,3 g, rdt 80 %, d'une huile jaune pale ($E_b_3 = 112^\circ$) que l'on purifie par passage sur colonne d'alumine (benzène 2/éther de pétrole 1, puis éther).

- Analyse $C_{14}H_{20}O$ Calculé % C 82,30 H 9,87 O 7,83
Tr. 81,98 9,52 7,75

- I.R. : ν_{OH} 3640 cm^{-1}
 $\nu_{OH} \dots \pi$ 3610 cm^{-1}

- U.V. : λ_{max} 250 m μ 261 m μ 267 m μ 274 m μ
 ϵ 510 870 950 1200

- R.M.N. : voir page 37

- Méthode B : par hydrogénation du diéthyl indényl-3 carbinol :

4 g (0,02 mole) de diéthyl indényl carbinol précédemment préparé sont hydrogénés toujours dans les mêmes conditions et donnent avec un rendement voisin de 100 %, un produit qui présente les mêmes caractéristiques que l'alcool obtenu par la méthode A. En particulier, les spectres I.R. et R.M.N. sont rigoureusement identiques.

- Phényl indanyl-1 carbinol :

24,5 g (0,25 mole) d'aldéhyde benzoïque sont ajoutées à froid à une solution toluénique de bromure d'indényl magnésium préparé page 90, à partir de 6 g de magnésium.

Après 2 heures de reflux et décomposition par une solution de chlorure d'ammonium, on extrait à l'éther. On chasse les solvants et sans distiller, on hydrogène dans les conditions décrites, page 81 .

On recueille ainsi 18 g (rdt 32 %) de phényl indanyl-1 carbinol, (F. éther de pétrole = 65°, phényl uréthane = 108-110°).

- Analyse $C_{16}H_{16}O$ Calculé % C 85,68 H 7,19 O 7,13
Tr. 85,70 6,97 7,14

- I.R. : ν_{OH} libre 3631 cm^{-1}
 ν_{OH} ... 3604 cm^{-1}

- U.V. : λ_{max} 249 m μ 253 m μ 260 m μ 266 m μ 274 m μ
 ϵ 168 175 183 189 187

- R.M.N. : La structure de cet alcool est confirmée par le spectre de résonance, page 52 .

- Phényl méthyl indanyl-1 carbinol :

30 g (0,25 mole) de phényl méthyl cétone sont lentement ajoutés à froid à une solution dans le toluène de bromure d'indényle magnésium préparé, page 90 , à partir de 6 g de magnésium.

Après 2 heures de reflux et décomposition par une solution saturée de chlorure d'ammonium, on extrait à l'éther.

On chasse les solvants et l'indène qui n'a pas réagi.

On évite la distillation car elle amène une dégradation du produit en ses composés de formation (⁴⁰).

On hydrogène directement, sous les conditions déjà indiquées page 81, et après distillation ($Eb_1 = 175^\circ$), on recueille 16 g de phényl méthyl indanyl carbinol que l'on recristallise dans l'éther de pétrole, (rdt 27 %).

- Analyse $C_{17}H_{18}O$ Calculé % C 85,67 H 7,61 O 6,71
Tr. 85,35 7,66 6,81

- I.R. : ν_{OH} 3615 cm^{-1}
 $\nu_{\text{OH}} \dots \pi$ 3596 cm^{-1}
- R.M.N. : Le spectre de résonance, page 52, est en accord avec la structure attendue.

- Phényl éthyl indanyl-1 carbinol :

On prépare d'abord le phényl éthyl indényl-1 carbinol à partir de 33,5 g (0,25 mole) de phényl éthyl cétone, qui sont ajoutés à froid à une solution de bromure d'indényl magnésium, préparés page 90 à partir de 6 g de magnésium.

Après 2 heures de reflux, décomposition par le chlorure d'ammonium et extraction à l'éther, on chasse les solvants et on hydrogène directement sous les conditions décrites page 81. On recueille ainsi 14,4 g (rdt 24 %) de phényl éthyl indanyl-1 carbinol qui est instable à la chaleur.

De faibles écarts de température à la distillation conduisent :

- soit à la cétone de dégradation (la phényl éthyl cétone) identifiée par son point de fusion (18°), son analyse élémentaire, son spectre R.M.N., son spectre U.V. et I.R.,
- soit au carbinol qui se présente comme une huile visqueuse.

- Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$	Calculé %	C 85,67	H 7,99	O 6,34
	Tr.	85,47	7,99	6,31

- I.R. : ν_{OH} 3623 cm^{-1}
 $\nu_{\text{OH}} \dots \pi$ 3602 cm^{-1}

- R.M.N. : Le spectre de résonance, page 53, confirme la structure du produit.

- Diphényl indényl-1 carbinol :

Nous avons utilisé la méthode de C. COURTOT (40) qui consiste à ajouter 45,5 g (0,25 mole) de benzophénone à une solution de bromure d'indényle magnésium préparée à partir de 6 g de magnésium.

Après 2 heures de reflux du toluène, on décompose au chlorure d'ammonium, on extrait à l'éther et on chasse les solvants. On obtient alors un produit qui recristallise dans l'éther de pétrole (F. 129°) en donnant 19 g (rdt 26 %) de diphényl indényl carbinol. Toutes les caractéristiques physiques correspondent à celles de l'alcool attendu.

- Analyse $C_{22}H_{18}O$ Calculé % C 88,56 H 6,08 O 5,36

Tr.	88.48	6.19	5.58
-----	-------	------	------

- I.R. : ν_{OH} 3641 cm^{-1}

$$\nu_{\text{OH} \cdots \pi} = 3605 \text{ cm}^{-1}$$

- U.V. : λ_{max} 256 m μ

€ 4330

- R.M.N. : voir page 47

- Diphenyl indanyl-1 carbinol :

6 g (0,02 mole) de diphenyl indanyl-1 carbinol soumis à l'hydrogénation catalytique déjà décrite page 81 , conduisent à 5,4 g de diphenyl indanyl-1 carbinol (rdt 90 %) qui recristallise dans l'éther de pétrole, (F. 88°, Litt. (42) F. 85°).

- Analyse $C_{22}H_{20}O$ Calculé % C 87,36 H 6,71 O 5,33

Tr.	78,68	6,64	5,47
-----	-------	------	------

- I.R. : ν_{OH} 3638 cm^{-1}

$$\nu_{\text{OH}} \dots \pi \quad 3605 \text{ cm}^{-1}$$

- R.M.N. : Le spectre, page 49, confirme la structure du produit.

- Indanyl-1 chloro méthane :

7,8 g (0,05 mole) d'indanyl-1 carbinol préparé page 88 sont dilués dans 20 ml de benzène anhydre et lentement ajoutés à une solution de 8,5 g de chlorure de thionyle et 1 goutte de pyridine dans 25 ml de benzène anhydre.

On chauffe ensuite 2 heures le mélange au bain-marie puis on jette dans 100 ml d'eau. La phase organique est extraite au benzène.

On recueille 6,8 g d'indanyl chloro méthane (rdt 80 %) identifié à partir de son point d'ébullition ($Eb_4 = 96-100^\circ$, Litt. ⁽⁶⁾ $Eb_8 = 101-104^\circ$) et son spectre I.R. dans lequel n'apparaît plus aucune bande OH, mais une bande C - Cl à 798 cm^{-1} .

- Méthylène-1 indane :

6,7 g (0,04 mole) d'indanyl-1 chloro méthane et 12 g de potasse, sont ajoutés à 10 ml de méthanol et 2 ml d'eau. Après 45 mn de reflux, on jette dans 200 ml d'eau et on extrait à l'éther de pétrole.

La couche organique soigneusement lavée à l'eau, est séchée.

Après avoir chassé les solvants, on recueille à la distillation ($Eb_{0,2} = 45^\circ$) : 3,4 g de méthylène-1 indane (rdt 65 %).

- $C_{10}H_{10}$	Calculé %	C 92,26	H 7,74
	Tr.	92,91	7,36

- I.R. : $\nu_{C=C} 1638\text{ cm}^{-1}$

- R.M.N. : voir page 70

- (Indanyl-1')-3 pentène-2 :

La déshydratation de 9 g (0,05 mole) de diéthyl indanyl carbinol, préparé page 93 est effectuée en solution alcoolique à reflux en présence de 2 ml d'acide sulfurique concentré. On jette ensuite dans 200 ml et on extrait à l'éther de pétrole. On recueille par distillation ($Eb_{20} = 142^\circ$) 1'(indanyl-1')-3 pentène-2 avec un rendement de 70 %.

On laisse barbotter le courant gazeux durant 4 heures, puis on distille. On recueille ($Eb_1 = 139-141^\circ$), 7,3 g (rdt $\approx$ 70 %) d'un composé qui ne présente plus en I.R. de bande hydroxyle, mais par contre, une bande à 778 cm^{-1} attribuable à la liaison C - Cl.

- Benzylidène indane :

Deux techniques ont été utilisées :

- Méthode A :

- - - - -

Ce carbure n'a pu être obtenu à partir du phényl indanyl-1 carbinol que dans des conditions très violentes de déshydratation : 6,7 g (0,03 mole) de phényl indanyl-1 carbinol (page 94) sont distillés sous 30 mm en présence de 2 ml d'acide sulfurique concentré. Le produit ainsi obtenu est redistillé ($Eb_1 = 148-150^\circ$) et on recueille de la sorte 4,5 g d'un carbure répondant à la formule brute $C_{16}H_{14}$ (rdt 64 %).

- Analyse $C_{16}H_{14}$ Calculé % C 93,16 H 6,84
Tr. 92,90 6,82

- I.R. : $\nu_{C=C}$ 1601 cm^{-1}

- R.M.N. : Le spectre R.M.N. détaillé page 67, prouve que l'on a affaire à deux isomères, dont le pourcentage est calculé à partir de l'intégration du signal à $6,02 \cdot 10^{-6}$ dû aux protons méthyléniques en α du phényl.

- Méthode B :

- - - - -

5,6 g (0,02 mole) de phényl indanyl chlorométhane préparé comme indiqué plus haut, sont traités 45 minutes à reflux dans de la potasse alcoolique (50 ml méthanol et 6 g de potasse). On jette ensuite dans 100 ml d'eau. On extrait à l'éther de pétrole.

On recueille après avoir chassé le solvant, 3,2 g (60 %) d'un produit qui distille à 140° sous 0,8 mm qui est identifié à partir de son spectre R.M.N. au benzylidène-1 indane, obtenu dans la méthode précédente.

- Benzhydrylidène-1 indane :

9 g (0,03 mole) de diphenyl indanyl-1 carbinol sont portés 15 minutes à ébullition en solution alcoolique en présence de 2 ml d'acide sulfurique.

On jette ensuite dans 100 ml d'eau et on extrait à l'éther de pétrole. Après avoir chassé les solvants, on recueille un produit qui recristallise dans l'éther de pétrole (F. 89°, Litt. ⁽¹⁵⁾ F. 92°) en donnant 6,3 g de benzhydrylidène-1 indane (rdt 67 %).

- Analyse C ₂₂ H ₁₈	Calculé %	C 93,57	H 6,43
	Tr.	93,66	6,56

- I.R. : $\nu_{C=C}$ 1600 cm⁻¹

- U.V. : λ_{max}	229 m	310 m
ϵ	12.000	12.900

- R.M.N. : Le spectre, page 66, confirme la structure proposée.

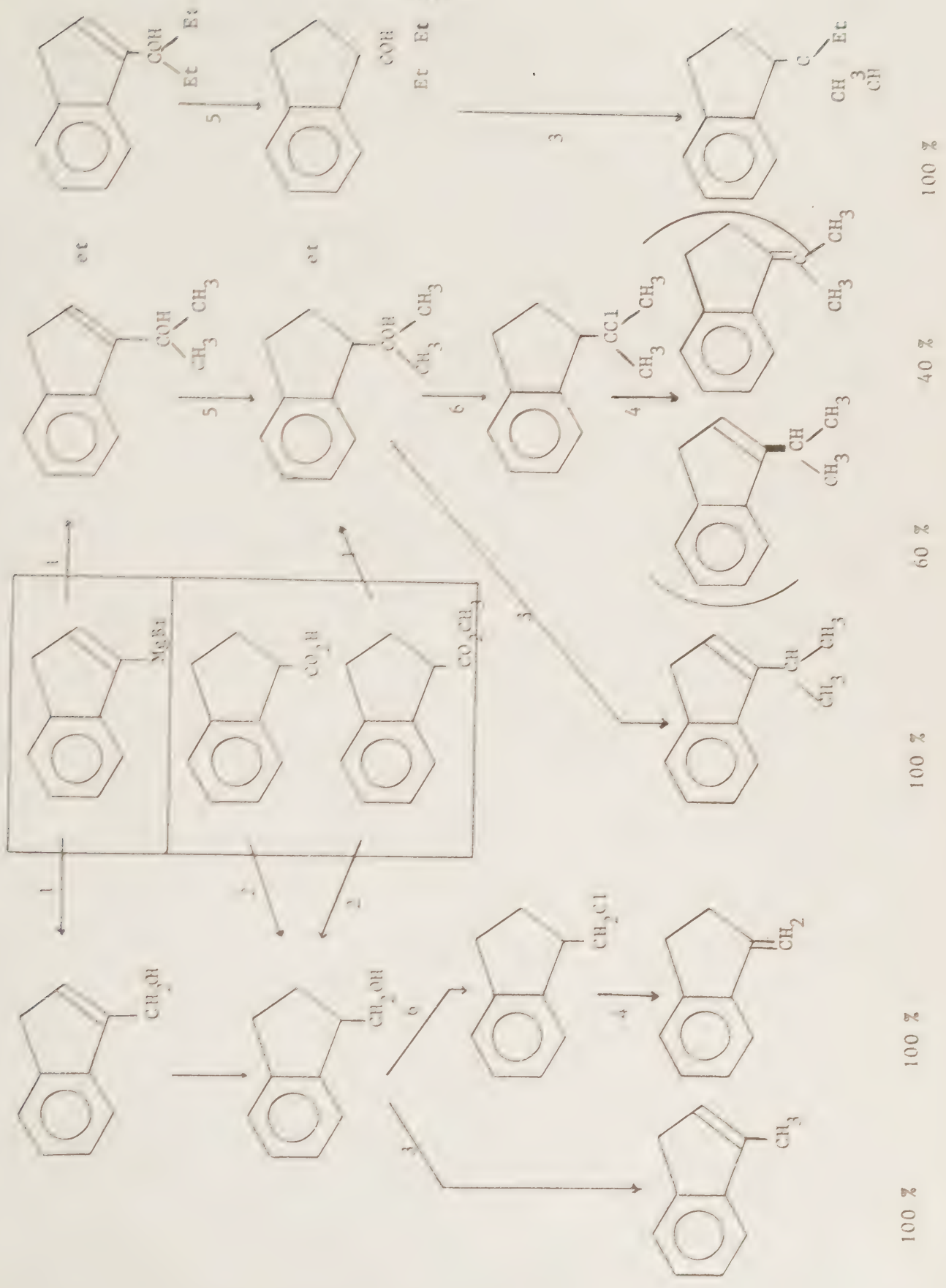
TABLEAUX RECAPITULATIFS

Légende :

1. - Réaction magnésienne
2. - Réduction par l'hydruure
3. - Déshydratation acide
4. - Déshydrohalogénéation alcaline
5. - Hydrogénation catalytique (Pd/C)
6. - Chloration

T₁ Eliminations réalisées à partir des indanyl-1 carbinols
 identiquement substitués

T₂ Eliminations réalisées à partir des indanyl-1 carbinols
 diversement substitués

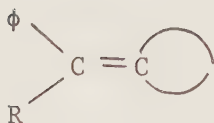


C O N C L U S I O N S

Dans le cadre de l'étude entreprise au laboratoire sur la stéréochimie de la transposition pinacolique, nous nous sommes intéressés à la synthèse de méthylène indanes substitués sur le groupement méthylène. L'obtention de ces carbures devait ensuite permettre la préparation d'hydroxy-1 indanyl-1 carbinols substitués, de configuration bien déterminée, à partir desquels les recherches projetées pouvaient être entreprises.

D'après nos divers résultats, il ne semble pas possible d'isoler de façon générale les carbures méthylène indanes à partir des alcools indaniques. Il est en effet apparu que la formation d'une double liaison exocyclique fixée en α du cycle indanique, était très difficile.

Par déshydratation des hydroxy indanes substitués en 1 ou des indanyl-1 carbinols, on forme une double liaison endocyclique. Le carbocation intermédiaire, sujet à isomérisation, peut se stabiliser sous l'influence des phényles, et par suite, seules les oléfines du type :



semblent pouvoir être obtenues par cette voie.

Il est à remarquer que, dans les conditions utilisées, aucune extension de cycle n'a été décelée lors de ces déshydratations.

De meilleurs résultats sont fournis par la déshydrohalogénéation alcaline des composés chlorés isologues des alcools précités. Cependant, seuls ont été recueillis exempts d'isomères :

- le méthylène indane,
- le benzylidène-1 indane,
- le benzhydrylidène-1 indane.

Dans tous les autres cas, on doit résoudre des problèmes de séparation peu compatibles avec la préparation de produits qui seront les points de départ de la série de recherches que nous avons exposée dans l'Introduction. Par suite, une autre voie de synthèse des glycols α -indaniques devra être recherchée.

Notre travail nous a conduit à obtenir divers renseignements sur les dérivés indaniques.

Il nous a permis de préciser que la position de la double liaison vis-à-vis du substituant, était influencée non seulement par des effets de conjugaison, mais encore par des facteurs conformationnels comme la présence d'une liaison π ... H. C'est le cas pour les indényl carbinols dont la structure a été confirmée par résonance magnétique.

La complexité des signaux en R.M.N. des protons indaniques ou indéniques des divers composés isolés ne nous a pas permis de pré-

ciser la conformation du cycle comme dans le cas des dérivés β -indaniques. Toutefois, dans les indènes 3 substitués, il semble qu'il y ait équivalence des deux protons geminés en 1 du cycle. Par contre l'équivalence magnétique des protons α et β indaniques dans les indanyl-1 carbinols ne doit être qu'apparente.

Enfin, par action du bromure d'indényle magnésium sur les phényl alcoyl cétones, nous avons obtenu des indanyl-1 carbinols optiquement actifs. Il sera intéressant d'approfondir les causes et le mécanisme de cette synthèse.

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) D.Y. CURTIN et P.I. POLLAK,
J. Amer. Chem. Soc. 1950 72 961
J. Amer. Chem. Soc. 1951 73 992
J. Amer. Chem. Soc. 1955 77 355
- (²) D.J. CRAM,
J. Amer. Chem. Soc. 1964 86 3767
- (³) MONTAGNE,
Rec. Trav. Chim. 1906 26 253
- (⁴) E.R. ALEXANDER et D.C. DITTMER,
J. Amer. Chem. Soc. 1951 73 1665
- (⁵) C.J. COLLINS et V.F. RAAEN,
J. Amer. Chem. Soc. 1958 80 4057
Quart. Rew. 1960 n° 4 14
- (⁶) G. GROS,
Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques,
MONTPELLIER 1968
- (⁷) E. TORREILLES,
Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques,
MONTPELLIER 1968
- (⁸) D. GAGNAIRE et D. BATTAIL,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1964 3076
- (⁹) C.J. CHEER et C.R. JONHSON,
J. Amer. Chem. Soc. 1968 90 178
- (¹⁰) D.G. BOTTERON et G. WOOD,
J. Org. Chem. 1965 30 3871

- (11) D.G. BOTTERON et R.D. SANDS,
J. Org. Chem. 1963 28 2690
- (12) F. SONDHEIMER et R. MECHOULAM,
J. Amer. Chem. Soc. 1958 80 4386
- (13) POHLMAN et POLLIT,
Chem. Ber. 1957 90 130
- (14) A.M. KRUBINER et E. OLIVETO,
J. Org. Chem. 1966 31 24
- (15) S.H. GRHAM et J.S. WILLIAMS,
J. Chem. Soc. 1966 655
- (16) Y. ALTMAN et D. GINSBURG,
J. Chem. Soc. 1961 1498
- (17) G. OURISSON,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1967 4149
- (18) D. PHILLIPS,
J. Org. Chem. 1958 23 786
- (19) H. CHRISTOL et F. PLENAT,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1962 1325
- (20) A.M. WEIDLER et BERGSON,
Act. Chem. Scand. 1963 2724
- (21) P. LUSTIG,
J. Org. Chem. 1967 1398
- (22) S. FORSEN,
J. of Mol. Spect. 1966 372
- (23) D.D. ELLEMAN et MANATT,
J. Chem. Phys. 1962 36 2346
- (24) V. GRIGNARD,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1926 (4) 39 324
- (25) L. BERT,
C.R. Acad. Sci. 1923 177 324
- (26) MORRIS,
Ber. 1910 43 2959
- (27) F.BELL et J.SPANSWICK,
J. Chem. Soc. 1966 1887
- (28) P. WILLIAMS,
Chem. Communications 1967 14 719
- (29) A. BARNES et B.D. BEITCHMAN,
J. Amer. Chem. Soc. 1954 76 5430
- (30) J.A. BALDROP,
J. Chem. Soc. 1956 2928

- (³¹) A.M. WEIDLER et BERGSON,
Act. Chem. Scand. 1963 861
- (³²) A.M. WEIDLER et BERGSON,
Act. Chem. Scand. 1963 1487
- (³³) E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1964 1740
- (³⁴) H.C. BROWN et M. BORKOWSKI,
J. Amer. Chem. Soc. 1952 ⁷⁴ 1877
- (³⁵) H.C. BROWN et G. HAM,
J. Amer. Chem. Soc. 1956 ⁷⁸ 2735
- (³⁶) H.C. BROWN, K. ICHIKAWA,
Tetrahedrons, 1957 ³⁰ 221
- (³⁷) H. CHRISTOL et F. PLENAT,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1964 2641
- (³⁸) A. BOSCH, R.K. BROWN,
Can. Jour. Chem. 1964 ⁴² 1718
- (³⁹) W.E. PARHAM, H.E. REIFF, P. SWARTZENTRUBER,
J. Amer. Chem. Soc. 1956 ⁷⁸ 1437
- (⁴⁰) C. COURTOT,
Annales de Chimie 1915 et 1916
- (⁴¹) E. MARECHAL,
C.R. Acad. Sci. 1965 ²⁶⁰ 6898
- (⁴²) N. CAMPBELL, P.S. DAVISON, H.G. HELLER,
J. Chem. Soc. 1963 993
- (⁴³) METH COHN,
Chem. Communications 1966 ³ 81
- (⁴⁴) R.L. AUGUSTINE,
Catalytic hydrogenation, p. 37 (Marcel DEKKER 1965,
NEW-YORK)
- (⁴⁵) D. BATTAIL,
Thèse Doctorat de Spécialité (mention Chimie Organique)
GRENOBLE 1965
- (⁴⁶) A.L. GOODMAN, R.H. EASTMAN,
J. Amer. Chem. Soc. 1964 ⁸⁶ 908
- (⁴⁷) M. OKI, H. IWAMURA,
Bull. Soc. Chim. Japan 1959 ³² 960
- (⁴⁸) G. DANA, J. CHUCHE, M.R. MONOT,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1967 3312
- (⁴⁹) E. GHERM, T. SPINSZAK,
J. Amer. Chem. Soc. 1960 ⁸² 4945

- (⁵⁰) E.J. NIENHOUSE,
Chemical communications 1960 ² 101
- (⁵¹) G. VAVON, Ch. RIVIERE, B. ANGELO,
C.R. Acad. Sci. 1946 959
- (⁵²) C. BLOMBERG, J. COOPS,
Rec. Trav. Chim. 1964 ⁸³ 1083
- (⁵³) K.L. CHEO, T.H. ELLIOT,
J. Org. Chem. 1966 1988
- (⁵⁴) L. VELLUZ,
Substances Naturelles de synthèse IX p. 125,
MASSON, PARIS 1954.
- (⁵⁵) R.L. AUGUSTINE,
Ouvrage cité (page 67
- (⁵⁶) MISLOW,
Introduction to stereochemie, p. 129
- (⁵⁷) E. HUISGEN, G. SEIDL,
Ber. 1963 ¹⁰ 2740
- (⁵⁸) BIBLE,
Interpretation of N.M.R. spectra, p. 18
Plenum Press 1965, NEW-YORK
- (⁵⁹) Catalogue VARIAN n° 302 et 266
Varian associates 1963
- (⁶⁰) Catalogue VARIAN n° 596 et 160
Varian Associates 1963
- (⁶¹) ORGANIC SYNTHESIS,
Vol. II, p. 337,
J. WILEY and Sons, 1947, NEW-YORK
- (⁶²) W.F. WHITMORE, A.I. GEBHART,
J. Amer. Chem. Soc. 1942 ⁶⁴ 912
- (⁶³) V. BRAUN,
Ber. 1917 ⁵⁰ 1659
- (⁶⁴) N.H. CRONWELL,
J. Amer. Chem. Soc. 1952 ⁷⁴ 4448
- (⁶⁵) H. GILMAN, J.A. BEEL,
J. Amer. Chem. Soc. 1949 ⁷¹ 1499
- (⁶⁶) F.R. JENSEN, K.L. NAKAMAYE,
J. Amer. Chem. Soc. 1968 ⁹⁰ 3248
- (⁶⁷) D.J. CRAM et D.R. WILSON,
J. Amer. Chem. Soc. 1963 ⁸⁵ 1245
- (⁶⁸) A. GRANDINI et Ph. PLESCH,
Proc. Chem. Soc. 1964 ⁸⁶ 113

- (⁶⁹) S. EMERSON et V.E. LUCAS,
J. Amer. Chem. Soc. 1948 ⁷⁰ 1180
- (⁷⁰) B. BLOURI et R. PETIT,
Bull. Soc. Chim. 1963 1670
- (⁷¹) J.E. DUBOIS, G. SCHUTZ, J.M. NORMANT,
Bull. Soc. Chim. 1966 3578
- (⁷²) V. DANILOVA,
J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1929 1479
- (⁷³) H. CHRISTOL et R. VANEL,
Bull. Soc. Chim. 1968 1388
- (⁷⁴) R.S. ROUSE et W.E. TYLER,
J. Org. Chem. 1961 ²⁶ 3525
- (⁷⁵) D.S. NUYCE, P.A. KING,
J. Amer. Chem. Soc. 1962 ⁸⁴ 1632
- (⁷⁶) J.V. DE KAMP et M. SLETZINGER,
J. Amer. Chem. Soc. 1941 ⁶³ 1880
- (⁷⁷) L.A. BROOKS,
J. Amer. Chem. Soc. 1941 ⁶⁶ 1925
- (⁷⁸) A.J. LUNDEN et R.V. HOOZER,
J. Amer. Chem. Soc. 1963 ⁸⁵ 2180
- (⁷⁹) F. ASINGER et B. FELL,
J. of Prakt. Chem. 1965 ²⁹ 173
- (⁸⁰) H. RINES et C.N. PILLAY,
J. Amer. Chem. Soc. 1961 ⁸³ 3270
- (⁸¹) V.J. TRAYNELIS, W.L. HERGENROTHER,
J. Org. Chem. 1962 2371
- (⁸²) V.J. TRAYNELIS, W.L. HERGENROTHER,
J. Org. Chem. 1964 123
- (⁸³) B.A. KAZANSKII et L.A. NAKHAPETYAN,
Proc. of Ac. Sci. URSS 130 1-6 Janv. 1960 p. 105
- (⁸⁴) A.M. WEIDLER et BERGSON,
Act. Chem. Scand. 1964 1487
- (⁸⁵) INGOLD,
Structure and mechanism in org. chem. p. 429-434
(G. BELL and sons, London 1953)
- (⁸⁶) M.C. BROWN et I. MORITANI,
J. Amer. Chem. Soc. 1955 ⁷⁷ 3619
- (⁸⁷) H.C. BROWN et M. NAKAGAWA,
J. Amer. Chem. Soc. 1956 ⁷⁸ 2197

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION	1
- CHAPITRE I :	
- Synthèse et déshydratation d'indanols-1 substitués en 1	7
- CHAPITRE II :	
- Synthèse des indanyl-1 carbinols	29
II.1. - Obtention des carbinols identiquement substitués à partir des esters	31
II.2. - Obtention des carbinols identiquement substitués à partir du bromure d'indényle magnésium	40
II.3. - Obtention des carbinols différemment substitués	50
- CHAPITRE III :	
- Réactions d'élimination réalisées à partir des indanyl-1 carbinols et des indanyl-1 chlorométhanes	58
III.1. - Déshydratation des indanyl carbinols	59
III.2. - Déshydrohalogénéation des indanyl-1 chlorométhanes	69

- PARTIE EXPERIMENTALE	79
- CONCLUSIONS	106
- BIBLIOGRAPHIE	109

=====

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et permis d'imprimer

MONTPELLIER, le

*Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,*

Vu et approuvé

MONTPELLIER, le

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*

